

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

292 872

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2000 - 3127**
(22) Přihlášeno: **26.02.1999**
(30) Právo přednosti:
27.02.1998 DE 1998/19808489
(40) Zveřejněno: **13.12.2000**
(Věstník č. 12/2000)
(47) Uděleno: **31.10.2003**
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17.12.2003**
(Věstník č. 12/2003)
(86) PCT číslo: **PCT/EP99/01257**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 99/043733**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 69/04
C 08 L 77/00

(73) Majitel patentů:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce vynálezu:

Mohrschladt Ralf, Schwetzingen, DE;
Weber Martin, Maikammer, DE;
Hildebrandt Volker, Mannheim, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby polymerních směsí z aminonitrilů
a termoplastických polymerů**

(57) Anotace:

Způsob výroby polymerních směsí reakcí nejméně jednoho aminonitrilu v přítomnosti termoplastických polymerů a případně dalších monomerů tvořících polyamidy s vodou zahrnuje následující stupně: (1) reakce nejméně jednoho aminonitrilu s vodou při teplotě 90 až 400 °C a tlaku 0,1 až 15 x 10⁶ Pa, přičemž se získá reakční směs, (2) další reakce reakční směsi při teplotě 150 až 400 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalně fáze, a první plynná fáze se oddělí, a (3) smísení první kapalně nebo první pevně fáze nebo směsi první kapalně a první pevně fáze s plynnou nebo kapalnou fází, která obsahuje vodu a termoplastické polymery a případně další monomery tvořící polyamidy při teplotě 150 až 370 °C a tlaku 0,1 až 30 x 10⁶ Pa, přičemž se získá směs produktů, přičemž se v jednom nebo několika stupních přidají termoplastické polymery a případně další monomery tvořící polyamidy. Použití těchto polymerních směsí k výrobě vláken, filmů nebo tvarových těles.

CZ 292872 B6

Způsob výroby polymerních směsí z aminonitrilů a termoplastických polymerů

Oblast techniky

5

Předložený vynález se týká nového způsobu výroby polymerních směsí, při kterém reagují aminonitrily v přítomnosti vody, termoplastických polyamidů a případně dalších monomerů tvořících polyamidy.

10

Dosavadní stav techniky

Jednotně vytvořené plastické hmoty mají nevýhody, které omezují jejich možnosti použití. Polymerními směsmi lze kombinovat rozdílné vlastnosti směšovaných komponent a tím zlepšit vlastnosti plastických hmot. Z tohoto důvodu se příkladně vyrábějí směsi z polyamidů a amorfních plastických hmot jako polyarylenethersulfany nebo polyetherimidy.

15

Polyamidy se přitom mohou vyrábět nejrůznějšími způsoby. K nejvýznamnějším metodám výroby polyamidů patří hydrolytická polymerace laktamů za otevření kruhu. Jedna varianta tohoto způsobu, který se také může provádět velkoprovazně se popisuje příkladně v DE-A 4 321 683.

20

Výroba polyamidů z aminonitrilů představuje alternativní způsob výroby a umožňuje využití jiných surovin. Tak se příkladně v prioritně starším spise EP 922 065 popisuje kontinuální a diskontinuální způsob výroby polyamidů z aminonitrilů a vody při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku.

25

K výrobě směsí obsahujících polyamid se podle US 3 729 527 polymeruje mezi jiným Σ -kaprolaktam v přítomnosti polyarylenethersulfonů. V DE-A 4 102 996 se k výrobě kombinovaných polymerů rovněž navrhuje polymerovat laktamy v přítomnosti amorfních polymerů jako jsou polysulfony, polyfenylenethery, polyetherimidy, polyamidimidy nebo kopolymery styrenu. Polymerace se iniciuje pomocí silných bází.

30

Pokud se polymerní komponenty směsi směšují v tavenině, pak se k nim obecně přidávají prostředky ke zlepšení mísitelnosti. Podle EP-A 0 374 988, McGrath a spol., Polym.Prepr. 14, 1032 (1973) nebo Corning a spol., Makromol.Chem.Symp. 75, 159 (1993) přicházejí jako prostředky ke zlepšení mísitelnosti v úvahu kopolymery z polyamidových a polyarylenethersulfonových segmentů, které se vyrábějí tak, že se polyarylenethersulfony rozpustí v tavenině laktamu a laktam se polymeruje v přítomnosti silné báze za vyloučení přístupu vody.

35

Studie anionické polymerace laktamů v přítomnosti polyetherimidů nebo polysulfonů v jednom extruderu provedl příkladně Van Buskirk a spol., Polym.Prepr. 29 (1), 337 (1988).

40

Veškeré výše uvedené způsoby výroby směsí polyamidů a termoplastických polymerů využívají laktamy nebo polyamidy vyrobené z laktamů.

45

Uvedené způsoby mají tu nevýhodu, že se polymerní řetězce termoplastických polymerů odbourávají atakem anionů přítomných v reakční směsi. Navíc vyžaduje anionická polymerace zvláštní technická opatření k řízení stupně polymerace, protože reakce obecně probíhá velmi rychle a v průběhu krátké doby dochází k silnému zvýšení viskozity. V důsledku toho se mohou produkty definované struktury, to znamená definované délky řetězce případně viskozity získat jen obtížně, pokud vůbec. Kromě toho obsahují produkty zbytky katalyzátorů a produkty odbourání a vedlejší produkty, které se často již nedají oddělit. Pokud se polymerace provádí v extruderu, často se nedá dosáhnout úplné konverze a konečný produkt ještě obsahuje monomery. Dále se často získají jen tmavé, to znamená hnědé produkty.

50

55

Schnablegger a spol., Acta Polym. 46, 307 (1995) popisuje reakci Σ -kaprolaktamu s polyarylenethersulfony, které obsahují aminofenylenové skupiny. Přitom reagují aminoskupiny s E-kaprolaktamem za otevření kruhu a iniciují tak polymerační reakci. Reakce se provádí za vyloučení vody, jako katalyzátor se může použít kyselina fosforečná. Nevýhodou tohoto způsobu je, že polyarylenethersulfony se dvěma aminofenylenovými koncovými skupinami se mohou čistě vyrábět jen velmi nákladně.

Úkolem předloženého vynálezu je dát k dispozici zlepšený způsob výroby směsí na bázi různých termoplastických hmot a polyamidů (směsi polymerů), který odstraní nevýhody známých způsobů.

Podstata vynálezu

Úkol se podle vynálezu řeší s výhodou kontinuálním způsobem výroby polyamidu reakcí nejméně jednoho aminonitrilu s vodou v přítomnosti termoplastických polymerů a případně dalších monomerů tvořících polyamidy, který zahrnuje následující stupně:

- (1) Reakce nejméně jednoho aminonitrilu s vodou při teplotě 90 až 400 °C a tlaku 0,1 až 35×10^6 Pa s výhodou v přítomnosti kyselého Brönstedova katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo katalyzátoru z oxidu titaničitého ze 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž se získá reakční směs,
- (2) další reakce reakční směsi při teplotě 150 až 400 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, která se může provádět v přítomnosti kyselého Brönstedova katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého ze 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalně fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalně nebo první pevně fáze nebo směsi první kapalně a první pevně fáze, a
- (3) smísení první kapalně nebo první pevně fáze nebo směsi z první kapalně a první pevně fáze s plynnou nebo kapalnou fází, která obsahuje vodu a může obsahovat výše uvedený katalyzátor při teplotě 150 až 370 °C a tlaku 0,1 až 30×10^6 Pa, přičemž se získá směs produktů, přičemž v jednom nebo v několika stupních se přidávají termoplastické polymery a případně další monomery tvořící polyamidy.

S výhodou zahrnuje výše popsany způsob navíc následující stupeň.

- (4) dokončení kondenzace polymerní směsi při teplotě 200 až 350 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 3, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala druhá plynná fáze obsahující vodu a amoniak a druhá kapalná nebo druhá pevná fáze nebo směs ze druhé kapalně a druhé pevně fáze, které (která) obsahují polymerní směs.

Dále se úkol řeší s výhodou kontinuálním způsobem výroby polymerních směsí reakcí nejméně jednoho aminonitrilu s vodou v přítomnosti termoplastických polymerů a případně dalších monomerů tvořících polyamidy, který zahrnuje následující stupně:

- (1) Reakce nejméně jednoho aminonitrilu s vodou při teplotě 90 až 400 °C a tlaku 0,1 až 35×10^6 Pa s výhodou v přítomnosti kyselého Brönstedova katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo katalyzátoru z oxidu titaničitého ze 70 až 100 %

hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž se získá reakční směs,

5 (2) další reakce reakční směsi při teplotě 150 až 400 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve
 stupni 1, která se může provádět v přítomnosti kyselého Brönstedova katalyzátoru,
 vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého ze 70 až 100 %
 10 hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 %
 hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, přičemž teplota a tlak se volí
 tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs
 první pevné a první kapalně fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalně nebo první
 pevně fáze nebo směsi první kapalně a první pevně fáze, a

15 (3) dokončení kondenzace první kapalně nebo první pevně fáze nebo směsi z první kapalně
 a první pevně fáze, které se může provádět v přítomnosti kyselého Brönstedova
 katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo katalyzátoru z oxidu
 titaničitého ze 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve
 kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu, při
 20 teplotě 200 až 350 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 2, přičemž teplota a tlak se
 volí tak, aby se získala druhá plynná fáze obsahující vodu a amoniak a druhá kapalná nebo
 druhá pevná fáze nebo směs ze druhé kapalně a druhé pevně fáze, z nichž každá obsahuje
 polymerní směs, přičemž v jednom nebo v několika stupních se přidají termoplastické
 polymery a případně další monomery tvořící polyamidy.

25 Podle předloženého vynálezu se jako edukty použijí aminonitrily, voda, termoplastické polymery
 případně další monomery tvořící polyamidy. Vedle využití aminonitrilů jako polyamidových
 eduktů má vynález tu výhodu, že polymerní směsi nevznikají po výrobě polyamidů, nýbrž
 v průběhu konverze aminonitrilů, což umožňuje nákladově výhodnou výrobu jemně dispergovaných
 30 směsí se zlepšenými vlastnostmi.

Přitom se termoplastický polymer s výhodou přidává ve stupních 3 a/nebo 4. S výhodou se
 nepoužijí žádné další monomery.

Základní postup způsobu výroby čistého polyamidu se popisuje v EP 922 065.

35 Jako aminonitrily se ve směsi mohou použít v zásadě všechny aminonitrily, to znamená
 sloučeniny, které obsahují jak nejméně jednu aminoskupinu, tak i nejméně jednu nitrilovou
 skupinu. Z nich jsou výhodné *omega*-aminonitrily, přičemž z posledně jmenovaných se použijí
 40 obzvláště *omega*-aminoalkylnitrily se 4 až 12 uhlíkovými atomy, dále výhodně se 4 až 9
 uhlíkovými atomy v alkylenovém zbytku, nebo aminoalkylnitrily s 8 až 13 uhlíkovými atomy,
 přičemž jsou výhodné takové, které mezi aromatickou jednotkou a amino- a nitrilovou skupinou
 mají alkylenovou skupinu s nejméně jedním uhlíkovým atomem. Z aminoalkylnitrilů jsou
 výhodné obzvláště takové, které mají amino- a nitril- skupinu ve vzájemné poloze 1,4.

45 Jako *omega*-aminoalkylnitrily se dále s výhodou použijí lineární *omega*-aminoalkylnitrily,
 přičemž alkylenový zbytek ($-CH_2-$) obsahuje s výhodou 4 až 12 uhlíkových atomů, dále
 s výhodou obsahuje 4 až 9 uhlíkových atomů, jako 6-amino-1-kyanopentan (6-aminokapronitril),
 7-amino-1-kyanoheptan, 8-amino-1-kyanoheptan, 9-amino-1-kyanoheptan, 10-amino-
 1-kyanononan, obzvláště výhodně 6-aminokapronitril.

50 6-aminokapronitril se obvykle získá hydrogenací adiponitrilu známými způsoby, který se
 příkladně popisují v DE-A 836 938, DE-A 848 654 nebo US 5 151 343.

55 Mohou se samozřejmě použít také směsi několika aminonitrilů nebo směsi jednoho aminonitrilu
 s dalšími komonomery, jako je kaprolaktam nebo dále blíže definované směsi.

Monomery tvořící polyamidy

Jako další monomery tvořící polyamidy se mohou použít příkladně dikarboxylové kyseliny, jako
 5 alkandikarboxylové kyseliny se 6 až 12 uhlíkovými atomy, obzvláště se 6 až 10 uhlíkovými
 atomy, jako je kyselina adipová, kyselina pimelová, kyselina korková, kyselina azelainová nebo
 kyselina sebaková a rovněž kyselina tereftalová a izoftalová, diaminy jako alkyldiaminy se 4 až
 12 uhlíkovými atomy, obzvláště se 4 až 8 uhlíkovými atomy, jako je hexamethylendiamin,
 10 tetramethylendiamin nebo oktamethylendiamin, dále *m*-xylylendiamin, bis-(4-aminofenyl)-
 methan, bis-(4-aminofenyl)—propan-2,2 nebo bis-(4-aminocyklohexyl)methan, bis-(4-amino-
 fenyl)propan-2,2 nebo bis-(4-aminocyklohexyl)methan, a rovněž směsi dikarboxylových
 kyselin a diaminů v libovolných kombinacích, ve vzájemném poměru však s výhodou
 v ekvivalentním poměru jako hexamethylendiamoniumadipát, hexamethylendiamoniumtereftalát
 15 nebo tetramethylendiamoniumadipát, s výhodou hexamethylendiamoniumadipát a hexamethylen-
 diamoniumtereftalát. Zvláštní technický význam mají polykaprolaktam a polyamidy, které se
 vybudují z kaprolaktamu, hexamethylendiaminu a rovněž kyselina adipová, izoftalová a/nebo
 tereftalová. Ve výhodné formě provedení se použije Σ -kaprolaktam a hexamethylendiamonium-
 adipát („AH sůl“).

20 V jedné zvláštní formě provedení, obzvláště jestliže se požaduje výroba kopolyamidu nebo
 polyamidu s rozvětveným nebo prodlouženým řetězcem, se použije místo čistého 6- amino-
 kapronitrilu následující směs:

25 50 až 99,9, s výhodou 80 až 90 % hmotnostních 6-aminokapronitrilu,

0,01 až 50, s výhodou 1 až 30 % hmotnostních nejméně jedné dikarboxylové kyseliny, vybrané
 ze skupiny sestávající z alifatických *alfa,omega*-dikarboxylových kyselin se 4 až 10 uhlíkovými
 atomy, aromatických dikarboxylových kyselin s 8 až 12 uhlíkovými atomy a cykloalkan-
 30 dikarboxylových kyselin s 5 až 8 uhlíkovými atomy,

0 až 50, s výhodou 0,1 až 30 % hmotnostních *alfa,omega*-diaminu se 4 až 10 uhlíkovými atomy,

0 až 50, s výhodou 0 až 30 % hmotnostních *alfa,omega*-dinitrilu se 2 až 12 uhlíkovými atomy
 a dále

35 0 až 50, s výhodou 0 až 30 % hmotnostních *alfa,omega*-aminokyseliny s 5 až 12 uhlíkovými
 atomy nebo odpovídajícího laktamu,

0 až 10 % hmotnostních nejméně jedné anorganické kyseliny nebo její soli,

40 přičemž součet jednotlivých procentních údajů činí 100 %.

Jako dikarboxylové kyseliny se mohou použít alifatické *alfa,omega*-dikarboxylové kyseliny se
 4 až 10 uhlíkovými atomy jako kyseliny jantarová, kyselina glutarová, kyselina adipová, kyselina
 45 pimelová, kyselina korková, kyselina azelainová, kyselina sebaková, s výhodou kyselina adipová
 a sebaková, obzvláště výhodně kyselina adipová, a aromatické dikarboxylové kyseliny s 8 až
 12 uhlíkovými atomy jako kyselina tereftalová a rovněž cykloalkandikarboxylové kyseliny s 5 až
 8 uhlíkovými atomy jako kyselina cyklohexandikarboxylová.

50 Jako *alfa,omega*-diaminy se 4 až 10 uhlíkovými atomy se může použít tetramethylendiamin,
 pentamethylendiamin, hexamethylendiamin, heptamethylendiamin, oktamethylendiamin, nona-
 methylendiamin a dekamethylendiamin, s výhodou hexamethylendiamin.

55 Dále je také možné použít soli jmenovaných dikarboxylových kyselin a diaminů, obzvláště sůl
 kyseliny adipové a hexamethylendiaminu, tak zvanou AH-sůl.

Jako *alfa,omega*-dinitrily se 2 až 12 uhlíkovými atomy se s výhodou použijí alifatické dinitrily, jako 1,4-dikyanbutan (adiponitril), 1,5-dikyanpentan, 1,6-dikyanhexan, 1,7-dikyanheptan, 1,8-dikyanoktan, 1,9-dikyannonan, 1,10-dikyandekan, obzvláště výhodně adiponitril.

Pokud je to žádoucí, mohou se použít také diaminy, dinitrily a aminonitrily, které se odvozují od rozvětvených alkylen-, nebo arylen- nebo alkylarylenů.

Jako *alfa,omega*-aminokyseliny s 5 až 12 uhlíkovými atomy se může použít kyselina 5-amino-pentanová, 6-aminohexanová, 7-aminoheptanová, 8-aminooktanová, 9-aminononanová, 10-aminodekanová, 11-aminoundekanová a 12-aminododekanová, s výhodou kyselina 6-aminohexanová.

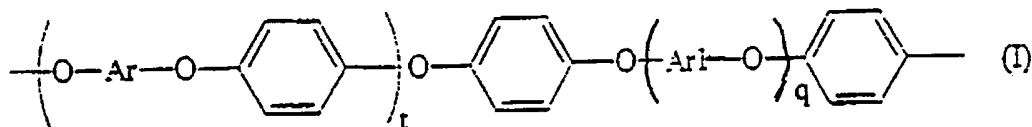
Výše uvedené sloučeniny se mohou použít také jako směsi.

Termoplastické polymery

Jako termoplastické polymery přicházejí v úvahu všechny polymery, které se rozpouští v aminonitrilech, v jejich směsích s dalšími monomery tvořícími polyamidy nebo v jejich reakčních směsích a neovlivňují negativně jejich polymeraci. Jako rozpouštění se podle vynálezu rozumí příprava taveniny, která se zdá být pozorovateli čirou, to znamená, že termoplastické polymery A jsou fyzikálně rozpuštěné nebo jemně dispergované.

Ke vhodným amorfním polymerům patří polyarylenethery jako polyarylenethersulfony nebo polyfenylenethery, polyetherimidy, polyamidimidy, polystyren nebo kopolymery styrenu jako styren/akrylonitrilové kopolymery, styren/dienové kopolymery, kaučukové elastické roubované kopolymery na bázi dienových nebo akrylátových kaučuků jako tak zvané ABS (akrylonitril-butadien/styren), ASA (akrylonitril/styren/akrylát) nebo AES (akrylonitril/ethylen/styren) nebo jiné kopolymery ethylenu. Rovněž se mohou rozpouštět směsi rozdílných polymerů A.

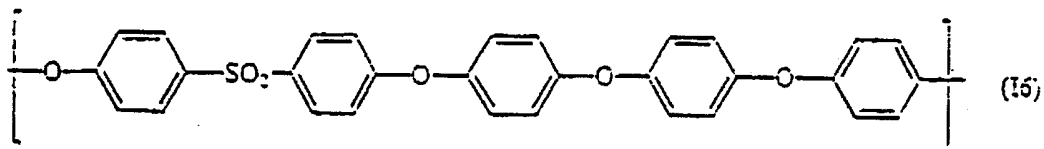
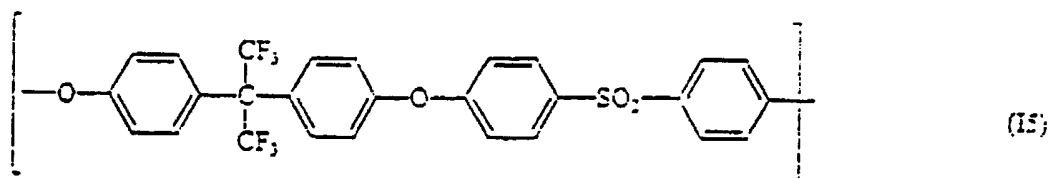
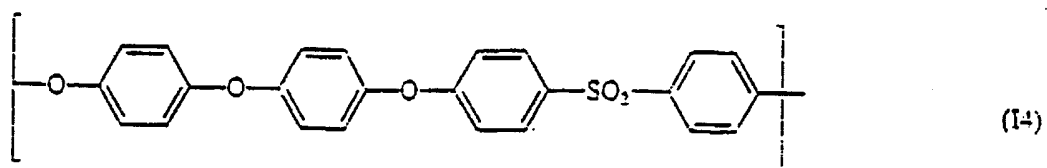
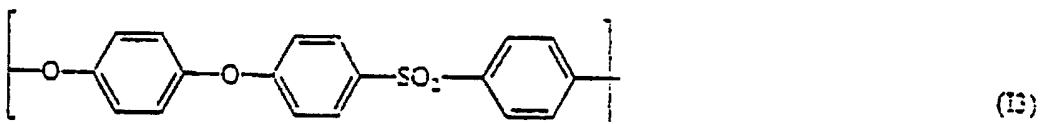
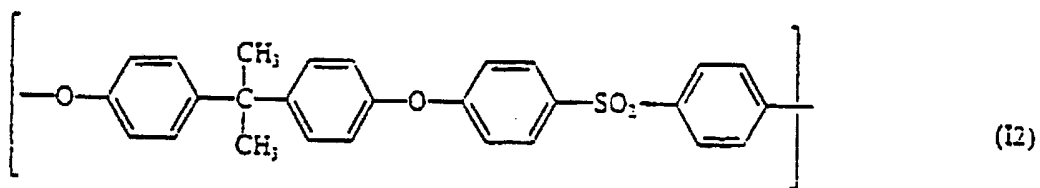
Jako polyarylenethery přicházejí v úvahu především sloučeniny obecného vzorce I.

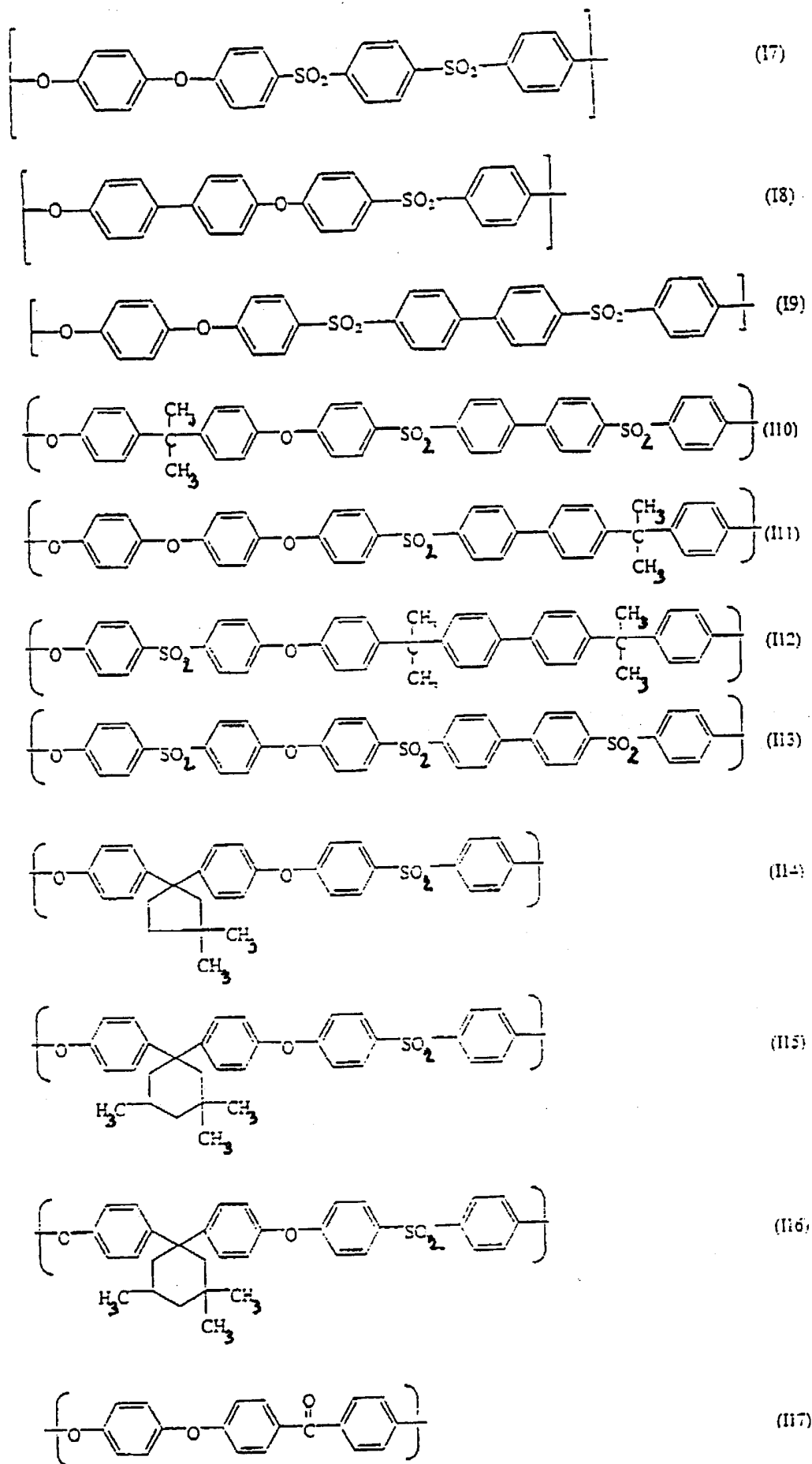


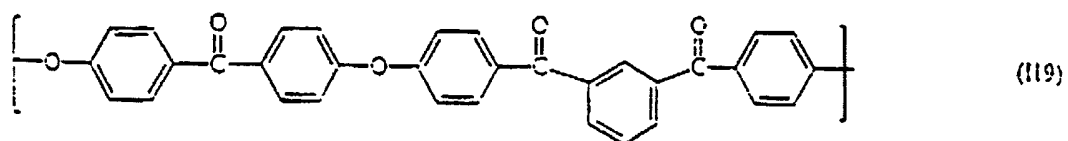
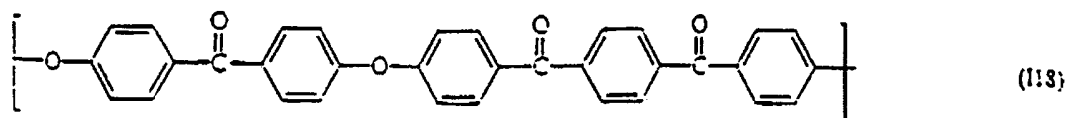
Proměnné t a q uvedené v obecném vzorci I mohou mít vždy hodnotu 0, 1, 2 nebo 3. T , Q a Z mohou být nezávisle na sobě stejné nebo rozdílné. Mohou být chemickou vazbou nebo mohou představovat skupinu vybranou z $-O-$, $-SO_2-$, $-S-$, $C=O$, $-N=N-$ a $S=O$. Vedle toho mohou znamenat T , Q a Z také skupinu obecného vzorce $-R^aC=CR^b-$ nebo $-CR^cR^d-$, přičemž R^a a R^b znamenají vždy vodík nebo alkylové skupiny s 1 až 10 uhlíkovými atomy, R^c a R^d vždy vodík, alkyl s 1 až 10 uhlíkovými atomy jako methyl, ethyl, n -propyl, izo-propyl, terc.-butyl, n -hexyl, alkoxy skupiny s 1 až 10 uhlíkovými atomy jako methoxy, ethoxy, n -propoxy, izo-propoxy, n -butoxy nebo arylové skupiny se 6 až 18 uhlíkovými atomy jako fenyl nebo naftyl. R^c a R^d mohou také být spolu s uhlíkovým atomem, na který jsou vázány, spojeny na cykloalkylový kruh se 4 až 7 uhlíkovými atomy. S výhodou je to cyklopentyl nebo cyklohexyl. Cykloalkylové kruhy mohou být nesubstituovány nebo substituovány jedním nebo několika, s výhodou dvěma nebo třemi alkylovými skupinami s 1 až 6 uhlíkovými atomy. K vhodným substituentům cykloalkylových kruhů patří methyl. S výhodou se použijí polyarylenethery, ve kterých T , Q a Z znamená $-O-$, $-SO_2-$, $C=O$, chemickou vazbu nebo skupinu vzorce $-CR^cR^d$. K vhodným zbytkům R^c a R^d patří vodík a methyl. Ze skupin T , Q a Z znamená nejméně jedna $-SO_2-$ nebo $C=O$, s výhodou $-SO_2-$. Ar a Ar^1 znamenají arylové skupiny se 6 až 18 uhlíkovými atomy jako 1,5-naftyl, 1,6-naftyl, 2,7-naftyl, 2,5-antryl, 9,10-antryl, 2,6-antryl, 2,7-antryl nebo bifenyl, obzvláště fenyl. S výhodou nejsou tyto arylové skupiny substituovány. Mohou mít však jeden

nebo několik, například dva substituenty. Jako substituenty přicházejí v úvahu alkyly s 1 až 10 uhlíkovými atomy, jako methyl, ethyl, n-propyl, izo-propyl, terc.-butyl, n-hexyl, arylly se 6 až 18 uhlíkovými atomy jako fenyl nebo naftyl, alkoxylové zbytky s 1 až 10 uhlíkovými atomy jako methoxy, ethoxy, n-propoxy, izo-propoxy, n-butoxy a halogenatomy. Z těchto substituentů jsou výhodné methyl, fenyl, methoxy a chlor.

Některé vhodné opakující se jednotky jsou uvedeny dále:







Zcela obzvláště výhodné jsou polyarylenethery s opakujícími se jednotkami 11, 12 nebo 18. K nim patří příkladně polyarylenether s 0 až 100 % molovými opakujícími se jednotkami 11 a 0 až 100 % molovými opakujícími se jednotkami 12.

5 Polyarylenethery mohou být také kopolymery nebo blokové polymery, ve kterých jsou obsaženy polyarylenetherové segmenty a segmenty dalších termoplastických polymerů jako polyestery, aromatické polykarbonáty, polyesterkarbonáty, polysiloxany, polyimidy nebo polyetherimidy. Molekulové hmotnosti (číselný průměr) bloků případně roubovaných částí v kopolymerech leží
10 zpravidla v rozmezí 1000 až 30 000 g/mol. Bloky s rozdílnou strukturou mohou být uspořádány střídavě nebo statisticky. Hmotnostní podíl polyarylenetherů v kopolymerech nebo v blokových polymerech činí obecně nejméně 10 % hmotnostních. Hmotnostní podíl polyarylenetherů může činit až 97 % hmotnostních. S výhodou mají kopolymery nebo blokové polymery hmotnostní podíl polyarylenetherů až do 90 % hmotnostních. Obzvláště výhodně mají kopolymery nebo
15 blokové polymery hmotnostní podíl polyarylenetherů 20 až 80 % hmotnostních.

Jako polyarylenethery připadají v úvahu také takové, které jsou modifikovány monomery obsahujícími kyselinové nebo anhydridové skupiny. Polyarylenethery tohoto druhu se mohou vyrábět z monomerů obsahujících odpovídající kyselinové a/nebo anhydridové skupiny. Rovněž
20 se mohou získat roubováním těchto monomerů na polyarylenetherový řetězec. Ke vhodným kyselinovým skupinám patří skupiny kyselin karboxylových, sulfonových a fosforečných. Obzvláště výhodné jsou polyarylenethersulfony, které obsahují kyselé skupiny, rozdělené po polymerním řetězci buď sekvenčně, nebo statisticky, přičemž kyselé skupiny mohou být případně vázány na arylové zbytky nebo alkylénové mezičlánky. Příkladně přicházejí v úvahu poly-
25 arylenethersulfony, které jsou modifikovány kyselinou fumarovou, kyselinou maleinovou, anhydridem kyseliny maleinové nebo obzvláště výhodně kyselinou 4,4-dihydroxyvalerovou. Příklady takových polyarylenethersulfonů lze nalézt příkladně v EP-A 0 185 237.

30 Mohou se také použít směsi dvou nebo více různých polyarylenethersulfonů.

Obecně vykazují polyarylenethery střední molekulovou hmotnost M_n (číselný průměr) v rozmezí 5 000 až 60 000 g/mol a relativní viskozitu 0,20 až 0,95 dl/g. Relativní viskozita se měří podle rozpustnosti polyarylenetheru buď v 1% roztoku N-methylpyrrolidonu, ve směsi z fenolu a dichlorbenzenu, nebo v 96% kyselině sírové vždy při 20 °C případně při 25 °C.

35 Polyalkylenethery s opakujícími se jednotkami I jsou známé a mohou se vyrábět známými metodami.

Vznikají příkladně kondenzací aromatických bishalogenových sloučenin a dvojitých alkalických solí aromatických bisfenolů. Mohou se příkladně vyrábět také samokondenzací alkalických solí aromatických halogenfenolů v přítomnosti katalyzátoru. Polyarylenethery, které obsahují karbonylové funkce jsou přístupné také elektrofilní (Friedel-Crafts) polykondenzací. Při elektro-
40 filní polykondenzaci reagují za vzniku karbonylových můstků buď chloridy dikarboxylových kyselin, nebo fosgen s aromáty, které obsahují vodíkové atomy nahraditelné elektrofilními substituenty, nebo se sám se sebou kondenzuje chlorid aromatické karboxylové kyseliny, která
45 obsahuje jak skupinu chlorid kyseliny tak i substituovatelný vodíkový atom.

Výhodné procesní podmínky syntézy polyarylenetherů se popisují příkladně v EP-A 0 113 112 a v EP-A 0 135 130. Obzvláště výhodná je reakce monomerů v aprotických rozpouštědlech, obzvláště v N-methylpyrrolidonu v přítomnosti bezvodého alkalického uhličitanu, obzvláště uhličitanu draselného. Rovněž se jako výhodná ukázala být v mnoha případech reakce monomerů v tavenině.

Polyarylenethery obecného vzorce I mohou jako koncové skupiny obsahovat příkladně hydroxy, chlor, alkoxy, z nich s výhodou methoxy, fenoxi, amino nebo anhydrid nebo směsi uvedených koncových skupin.

Termoplastické polymery A mohou být také sloučeniny na bázi substituovaných, obzvláště disubstituovaných polyfenylenetherů, přičemž etherický kyslík jedné jednotky se váže na benzenové jádro sousední jednotky. S výhodou se použijí polyfenylenethery substituované v poloze 2 a/nebo 6 ke kyslíkovému atomu. Jako příklady substituentů jsou halogenatomy jako chlor nebo brom, alkylové zbytky s dlouhým řetězcem s až 20 uhlíkovými atomy, jako lauryl a stearyl a rovněž alkylové zbytky s krátkým řetězcem s 1 až 4 uhlíkovými atomy, které s výhodou neobsahují žádný koncový terciární atom vodíku, příkladně lze uvést methylový, ethylový, propylový nebo butylový zbytek. Alkylové zbytky mohou být opět substituovány jednoduše nebo násobně halogenatomy, jako chlorem nebo bromem, nebo hydroxylovými skupinami. Další příklady možných substituentů jsou alkoxyzbytky, s výhodou s 1 až 4 uhlíkovými atomy nebo případně fenylovými zbytky substituovanými jednoduše nebo násobně halogenatomy a/nebo alkylovými skupinami s 1 až 4 uhlíkovými atomy. Rovněž jsou vhodné kopolymery různých fenolů, jako kopolymery 2,6-dimethylfenolu a 2,3,6-trimethylfenolu. Samozřejmě se také mohou použít směsi různých polyfenylenetherů.

Příklady polyfenylenetherů použitelných podle vynálezu jsou:

poly(2,6-dilauryl-1,4-fenylether),
 poly(2,6-difenylyl-1,4-fenylether),
 poly(2,6-dimetoxy-1,4-fenylether),
 poly(2,6-diethoxy-1,4-fenylether),
 poly(2-metoxy-6-ethoxy-1,4-fenylether),
 poly(2-ethyl-6-stearyloxy-1,4-fenylether),
 poly(2,6-dichlor-1,4-fenylether),
 poly(2-methyl-6-fenyl-1,4-fenylether),
 poly(2,6-dibenzyl-1,4-fenylether),
 poly(2-ethoxy-1,4-fenylether),
 poly(2-chlor-1,4-fenylether),
 poly(2,5-dibrom-1,4-fenylether).

S výhodou se použijí polyfenylenethery, které jako substituenty obsahují alkylové zbytky s 1 až 4 uhlíkovými atomy:

poly(2,6-dimethyl-1,4-fenylether),
 poly(2,6-diethyl-1,4-fenylether),
 poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-fenylether),
 poly(2-methyl-6-propyl-1,4-fenylether),
 poly(2,6-dipropyl-1,4-fenylether) a
 poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-fenylether).

Jako polyfenylenethery se ve smyslu podle vynálezu mají rozumět také takové, které jsou modifikovány monomery jako kyselina fumarová, kyselina maleinová nebo anhydrid kyseliny maleinové.

Polyfenylenethery tohoto druhu popisuje mezi jiným WO 87/00540.

Obzvláště se ve směsích použijí takové polyfenylenethery, které mají střední molekulovou hmotnost M_w (hmotnostní průměr) asi 8000 až 70 000, s výhodou asi 12 000 až 50 000 a obzvláště asi 20 000 až 49 000.

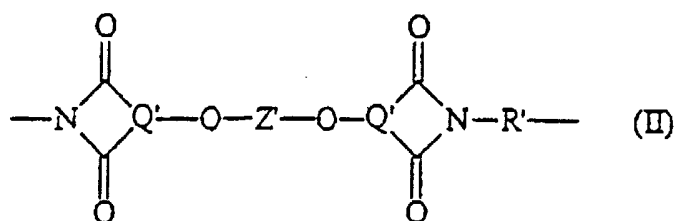
To odpovídá limitní viskozitě asi 0,18 až 0,7, s výhodou asi 0,25 až 0,55 a obzvláště asi 0,30 až 0,50, měřené ve chloroformu při teplotě 25 °C.

Stanovení molekulové hmotnosti polyfenylenetheru se obecně provádí gelovou permeační chromatografií (dělicí sloupce Shodex^R 0,8 x 50 cm typu A 803, A 804 a A 805 s THF jako elučním prostředkem při teplotě místnosti). Rozpuštění vzorků polyfenylenetheru v THF se provádí za tlaku při teplotě 110 °C, injikuje se 0,16 ml roztoku o koncentraci 0,25 % hmotnostních.

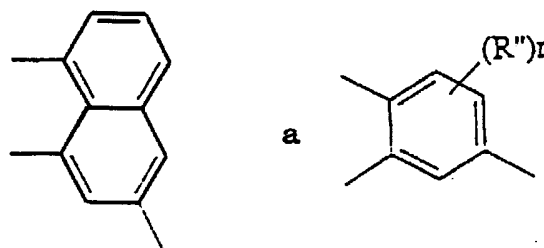
Detekce se obecně provádí UV-detektorem. Cejchování sloupce se provádí vzorky polyfenylenetheru, jejichž absolutní molekulová hmotnost se stanoví kombinací rozptylu světla GPC-laser.

Dále přicházejí jako termoplastické polymery A v úvahu polyetherimidy nebo směsi různých polyetherimidů.

Jako polyetherimidy se mohou v zásadě použít jak alifatické tak i aromatické polyetherimidy. Rovněž přicházejí v úvahu polyetherimidy, které v hlavním řetězci obsahují jak alifatické tak i aromatické skupiny. Příkladně se mohou použít polyetherimidy, které obsahují opakující se jednotky obecného vzorce II



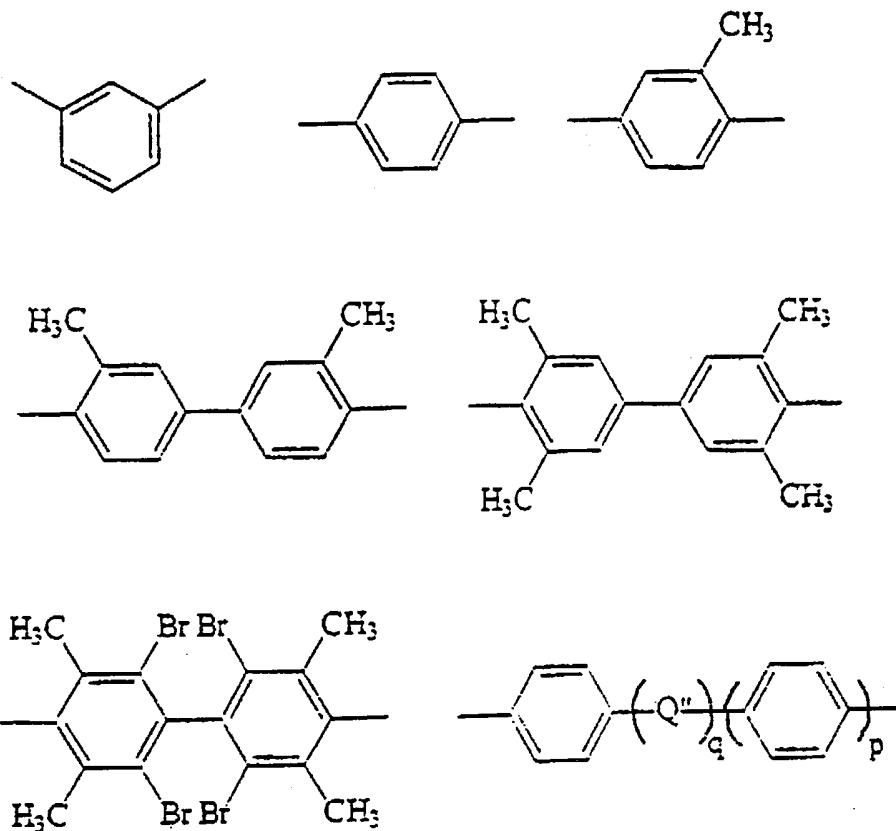
příčemž Q se příkladně vybere z



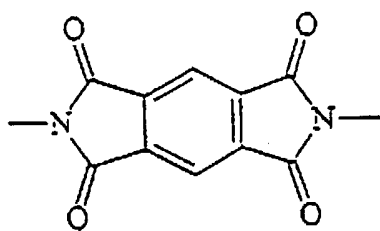
kde Z a R mohou být nezávisle na sobě stejné nebo rozdílné.

Z a R mohou znamenat příkladně alkylenovou skupinu s 1 až 30 uhlíkovými atomy. Alkylenová skupina může být lineární nebo také rozvětvená anebo uzavřená do kruhu. Mezi nimi lze jmenovat methylen, ethylen, n-propylen, izo-propylen, cyklohexylen nebo n-decylen. Z a R mohou ale také znamenat alkylarylenový zbytek se 7 až 30 uhlíkovými atomy. Příklady jsou zde difenylmethan, difenylethan nebo 2,2-difenylpropan. Dále mohou Z a R znamenat arylenový zbytek se 6 až 18 uhlíkovými atomy jako fenylen nebo bifenylen. Výše uvedené skupiny mohou být samy substituovány jedním nebo několika substituenty nebo přerušeny heteroatomy případně skupinami. Obzvláště výhodné substituenty jsou halogenatomy,

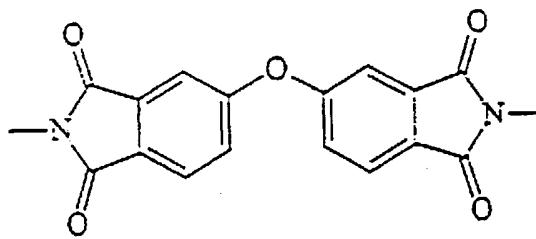
s výhodou chlor nebo brom nebo alkylové zbytky s 1 až 10 uhlíkovými atomy, obzvláště methyl nebo ethyl. K výhodným heteroatomům případně skupinám patří $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$ nebo $-\text{S}-$. Dále jsou jako příklady uvedeny některé vhodné zbytky Z a R:



- 5 kde Q může znamenat $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$ nebo $-\text{S}-$, q je 0 nebo 1, p je 0 nebo 1 a y představuje celé číslo od 1 do 5. R může znamenat alkyl s 1 až 10 uhlíkovými atomy nebo alkoxykupinu s 1 až 10 uhlíkovými atomy a r může být 0 nebo 1. Navíc mohou polyetherimidy vedle jednotek obecného vzorce II obsahovat další imidové jednotky. Vhodné jsou příkladně jednotky vzorce II1 nebo II2 nebo jejich směsi:

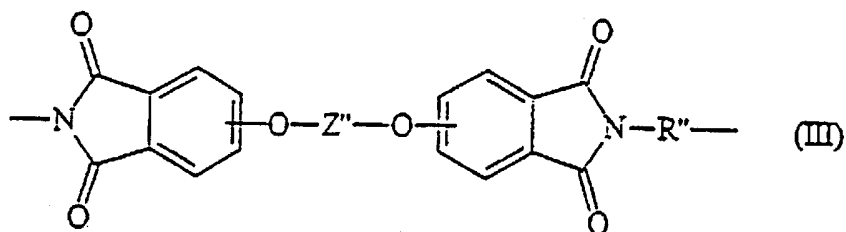


(II1)



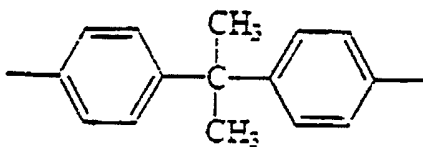
(II2)

S výhodou se použijí polyetherimidy, které obsahují opakující se jednotky obecného vzorce III

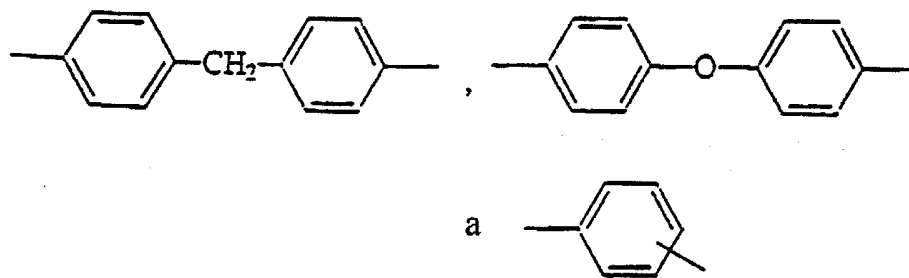


přičemž Z a R mají stejný význam jako Z a R.

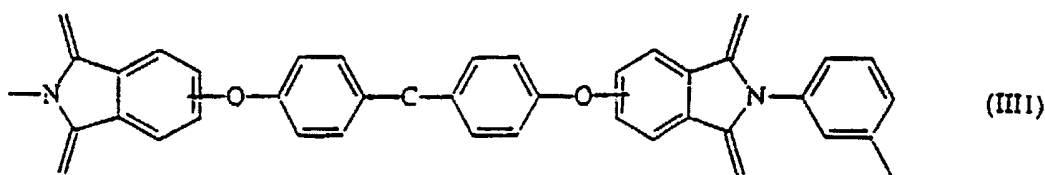
5 Obzvláště výhodné polyetherimidy obsahují opakující se jednotky ve kterých Z znamená



a R se vybere z



Zcela obzvláště výhodné polyetherimidy obsahují opakující se jednotky vzorce III1



10

Polyetherimidy mají obecně střední molekulovou hmotnost (průměrná číselná hodnota M_n) 5 000 až 50 000, s výhodou 8000 až 40 000. Jsou buďto známé, nebo je lze připravit známými metodami.

15 Tak mohou reagovat odpovídající dianhydridy s odpovídajícími diaminy za vzniku polyetherimidů. Zpravidla probíhá tato reakce v substanci nebo v inertním rozpouštědle při teplotách 100 až 250 °C. Jako rozpouštědla jsou vhodná především o-dichlorbenzen nebo m-kresol. Rovněž se mohou polyetherimidy vyrábět v tavenině při teplotách 200 až 400 °C, s výhodou při teplotách 230 až 300 °C. K výrobě polyetherimidů reagují obecně dianhydridy s diaminy
20 v ekvimolárním poměru. Určité molární přebytky, příkladně 0,1 až 5 % molových dianhydridu nebo diaminu jsou však možné.

Podle vynálezu se také mohou jako polymery používat polystyreny. Jako monomery přicházejí v úvahu obzvláště styren, dále na jádře nebo bočně na řetězci alkylované styreny. Jako příklady lze jmenovat chlorstyren, α -methylstyren, styren, p-methylstyren, vinyltoluen a p-terc.-butylstyren. S výhodou se však použije samotný styren.

5

Homopolymery se obecně vyrábějí známým způsobem ve hmotě, v roztoku nebo v suspenzi (srovnej Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, svazek 19, strany 265 až 272, Verlag Chemie, Weinheim 1980). Homopolymery mohou mít střední průměr molekulové hmotnosti M_w 100 až 300 000, které se stanovují obvyklými metodami.

10

Dále mohou být termoplastické polymery kopolymery na bázi styrenu, mezi nimiž se podle vynálezu rozumí také kopolymery na bázi dalších vinylaromatických monomerů jako α -methylstyren nebo substituované styreny, případně alkylstyreny s 1 až 10 uhlíkovými atomy jako methylstyren nebo směsi rozdílných vinylaromatických monomerů.

15

Vhodné jsou příkladně kopolymery styrenu z 50 až 95 % hmotnostních, s výhodou 60 až 80 % hmotnostních styrenu, α -methylstyrenu nebo substituovaných styrenů, N-fenyl-maleinimidu nebo jejich směsí a

20

5 až 50 % hmotnostních, s výhodou 20 až 40 % hmotnostních akrylonitrilu, metakrylonitrilu, methylmetakrylátu, anhydridu kyseliny maleinové, nebo jejich směsí.

25

Kopolymery styrenu jsou pryskyřičné, termoplastické a neobsahují kaučuk. Obzvláště výhodné kopolymery styrenu jsou kopolymery styrenu ze styrenu s akrylonitrilem a případně s methylmetakrylátem, z α -methylstyrenu s akrylonitrilem a případně s methylmetakrylátem nebo ze styrenu a α -methylstyrenu s akrylonitrilem a případně s methylmetakrylátem a ze styrenu a anhydridu kyseliny maleinové. Případně se může použít také několik z popsaných kopolymerů styrenu najednou.

30

Tyto kopolymery styrenu jsou známé a je možné vyrábět je radikálovou polymerací, obzvláště emulzní, suspenzní, roztokovou polymerací a polymerací ve hmotě. Zpravidla mají viskozitu v rozmezí od asi 40 do 160, což odpovídá střední molekulové hmotnosti M_w (střední hodnota hmotnosti) asi 40 000 až 2 000 000.

35

Ke způsobu podle vynálezu se mohou použít také kopolymery styrenu z vinylaromatických monomerů, příkladně styren nebo α -methylstyren a konjugované dieny. Obzvláště vhodným vinylaromatickým monomerem je přitom styren. Jako konjugované dieny se použijí mezi jiným butadien nebo izopren, přičemž butadien se použije s výhodou. Jako kopolymery styrenu se mohou použít také takové kopolymery, které se získají tak, že se nejprve polymerují vinylaromatické monomery s konjugovanými dimery a následně se podrobí hydrogenační reakci.

40

Kopolymery styrenu tohoto druhu jsou dostupné obzvláště anionickou polymerací vinylaromatických monomerů a konjugovaných dienů. Přitom vznikají převážně blokové kopolymery těchto komonomerů. Metody výroby kopolymerů styrenu tohoto druhu jsou obecně známé, příkladně z US 3 595 942.

45

Použité kopolymery styrenu mohou mít libovolnou strukturu, obzvláště výhodné jsou blokové kopolymery s tříblokovou strukturou a rovněž rozvětvené, tak zvané hvězdicové struktury s multiblokovou strukturou. Syntéza hvězdicově vybudovaných blokových kopolymerů z vinylaromatických monomerů a dienových monomerů se popisují v DE-A 1 959 922, syntéza hvězdicových blokových kopolymerů s násobnou iniciací DE-A 2 150 226 a rovněž US 3 639 517.

50

Vhodné monomery a iniciátory se rovněž popisují v uvedených spisech. Obzvláště výhodné jsou přitom blokové kopolymery na bázi styrenu jako vinylaromatické monomery a butadien a/nebo izopren jako konjugované dienové monomery. Podíl vinylaromatických monomerů vůči
5 použitým kopolymerům styrenu činí obecně 25 do 95, s výhodou 40 až 90 % hmotnostních.

Jako termoplastické polymery se mohou dále použít roubované kopolymery, které jsou s výhodou vybudovány z

10 a1) asi 40 až 80 % hmotnostních, s výhodou 50 až 70 % hmotnostních roubovaného základu z kaučukově elastického polymeru s teplotou skelného přechodu pod 0 °C,

a2) asi 20 až 60 % hmotnostních, s výhodou 30 až 50 % hmotnostních roubované složky z

15 a21) asi 50 až 95 % hmotnostních, s výhodou 60 až 80 % hmotnostních styrenu nebo substituovaných styrenů výše uvedeného vzorce III nebo methylmetakrylátu nebo jejich směsí

20 a22) asi 5 až 50 % hmotnostních, s výhodou asi 20 až 40 % hmotnostních akrylonitrilu, metakrylnitrilu, methylmetakrylátu, anhydridu kyseliny maleinové nebo jejich směsí.

Pro roubované základy a1) přicházejí v úvahu polymery, jejichž teploty skelného přechodu leží pod 10 °C, s výhodou pod 0 °C, obzvláště -20 °C. To jsou příkladně přírodní kaučuk, syntetický kaučuk na bázi konjugovaných dienů nebo jejich směsí s jinými kopolymery a rovněž elastomery na bázi alkylesterů s 1 až 8 uhlíkovými atomy kyseliny akrylové, které mohou obsahovat další
25 komonomery.

S výhodou přicházejí v úvahu jako roubovací základ a1) polybutadien nebo kopolymery z butadienu a styrenu.

30 Dále jsou výhodné roubovací základy a1), které jsou vybudovány z

35 a11) 70 až 99,9 % hmotnostních, s výhodou 66 až 79 % hmotnostních nejméně jednoho alkylakrylátu s 1 až 8 uhlíkovými atomy v alkylovém zbytku, s výhodou n-butylakrylát a/nebo 2-ethylhexylakrylát, obzvláště n-butylakrylát jako jediný alkylakrylát.

a12) 0 až 30 % hmotnostních, s výhodou 20 až 30 % hmotnostních dalšího kopolymerovatelného monoethylenicky nenasyceného monomeru, jako butadien, izopren, styren, akrylonitril, methylmetakrylát a/nebo vinylmethylether,

40 a13) 0,1 až 5 % hmotnostních, s výhodou 1 až 4 % hmotnostních kopolymerovatelného polyfunkčního, s výhodou bi- nebo trifunkčního monomeru způsobujícího zesílení.

Jako tyto bi- a vícefunkční zesítující monomery a13) jsou vhodné monomery, které s výhodou obsahují dvě, případně také tři nebo více ethylenických dvojných vazeb schopných kopolymerace, které nejsou konjugovány v poloze 1,3. Vhodné zesítující monomery jsou příkladně divinylbenzen, diallylmaleát, diallylfumarát, diallylftalát, triallylkyanurát nebo triallylizokyanurát. Jako obzvláště vhodný zesítující monomer se osvědčil ester kyseliny akrylové a tricyklodecenylalkoholu (srovnej DE-A 1 260 135).

50 Také tento druh roubovacích základů je známý a v literatuře popsán.

Z roubovacích základů a2) jsou výhodné takové, ve kterých a21) znamená styren nebo α -methylstyren. Jako výhodné monomerní směsi se použijí především styren a akrylonitril, α -methylstyren a akrylonitril, styren, akrylonitril a methylmetakrylát, styren, N-fenylmaleinimid

a anhydrid kyseliny maleinové. Roubovací základy jsou dostupně kopolymerací složek a21) a a22).

5 V případě, kdy roubovaný kopolymer obsahuje roubovací základ a1), který je vybudován z polybutadienových polymerů, pak se hovoří o ABS–kaučuku.

Roubovací kopolymerace se může jak je známo provádět v roztoku, v suspenzi nebo s výhodou v emulzi. Měkká fáze roubovaného kopolymeru vykazuje při výrobě ABS–kaučuku a roubování v emulzi s výhodou střední průměr částic (hodnota d_{50} integrálního rozdělení hmoty) 0,08 mm. Zvětšením částic, příkladně aglomerací nebo při získání částic cestou očkovaného latexu se upraví hodnota d_{50} v rozmezí 0,2 až 0,5 mm. Při takových roubovaných kopolymeracích dochází nejméně částečně k chemické vazbě polymerovaných monomerů s již polymerovaným kaučukem, přičemž k vazbě pravděpodobně dochází na dvojných vazbách obsažených v kaučuku. Nejméně část monomerů se přitom roubuje na kaučuk, tedy váže se kovalentními vazbami na vláknové molekuly kaučuku.

Roubování se může provádět také vícestupňově, přičemž se nejprve roubuje část monomerů tvořících roubovací obálku a následně zbytek.

20 Pokud je roubovací základ a1) roubovaných kopolymerů vybudován ze složek a11), případně a12) a a13), pak se hovoří o ASA–kaučucích. Jejich výroba je sama o sobě známá nebo se může provádět známými metodami.

Výstavba roubované části roubovaných kopolymerů se může provádět jednostupňově nebo dvoustupňově.

V případě jednostupňové výstavby roubované části se polymeruje směs monomerů a21) a a22) v požadovaném hmotnostním poměru v rozmezí 95 : 5 až 50 : 50, s výhodou 90 : 10 až 65 : 35 v přítomnosti elastomerů a1) známým způsobem, s výhodou v emulzi.

30 V případě dvojstupňové výstavby roubované části a2) činí první stupeň obecně 20 až 70 % hmotnostních, s výhodou 25 až 50 % hmotnostních, vztaženo na a2). K jejich výrobě se s výhodou používají pouze monoethylenicky nenasycené aromatické uhlovodíky a21).

35 Druhý stupeň roubované části činí obecně 30 až 80 % hmotnostních, obzvláště 50 až 70 % hmotnostních, vždy vztaženo na a2). K jejich výrobě se používají směsi uvedených monoethylenicky nenasycených aromatických uhlovodíků a21) a monoethylenicky nenasycených monomerů a22) ve hmotnostním poměru a21)/a22) obecně 90 : 10 až 60 : 40, obzvláště 80 : 20 až 70 : 30.

40 Podmínky roubovací polymerace se s výhodou volí tak, aby došlo ke vzniku částic o velikosti 50 až 700 nm (hodnota d_{50} integrálního rozdělení hmoty). Opatření pro to jsou známá.

Procesem očkovaného latexu se může vyrobit přímo kaučuková disperze s hrubými částicemi.

45 K dosažení pokud možno houževnatých produktů je často výhodné použít směs nejméně dvou kopolymerů s rozdílnou velikostí částic.

50 Aby se toho dosáhlo, zvětšují se částice kaučuku známým způsobem, případně aglomerací, takže je latex vybudován bimodálně (příkladně 50 až 180 nm a 200 až 700 nm).

Dále budiž jako termoplastické polymery A uvedeny kopolymeru roubovaných α -olefinů. V případě α -olefinů se jedná obvykle o monomery s 2 až 8 uhlíkovými atomy, s výhodou ethylen a propylen. Jako komonomery se jako vhodné osvědčily alkylakryláty nebo alkylmetakryláty, které se odvozují od alkoholů s 1 až 8 uhlíkovými atomy, s výhodou od ethanolu,

butanolu nebo ethylhexanolu a rovněž reaktivní komonomery jako kyselina akrylová, kyselina metakrylová, kyselina maleinová, anhydrid kyseliny maleinové nebo glycidyl(met-)-akrylát a dále vinylestery, obzvláště vinylacetát. Rovněž se mohou použít směsi různých komonomerů. Jako obzvláště vhodné se osvědčily kopolymery ethylenu s ethyl- nebo butylakrylátem a kyselinou akrylovou a/nebo anhydridem kyseliny maleinové jako komonomery.

Kopolymery se mohou vyrábět vysokotlakým procesem při tlaku 40 až 430 MPa nebo roubováním komonomerů na poly- α -olefiny. Podíl α -olefinů v kopolymerech činí obvykle 99,95 až 55 % hmotnostních.

10 Polyamidy z termoplastických polymerů

S výhodou se ve druhém, třetím a čtvrtém procesním stupni, obzvláště výhodně do třetího a do čtvrtého stupně přidávají polyamidy, jako termoplastické polyamidy, vyrobené z monomerů tvořících polyamidy, jako dikarboxylové kyseliny, jako alkandikarboxylové kyseliny se 6 až 12 uhlíkovými atomy, obzvláště se 6 až 10 uhlíkovými atomy, jako je kyselina adipová, kyselina pimelová, kyselina korková, kyselina azelainová nebo kyselina sebaková a rovněž kyselina tereftalová a izoftalová, diaminy jako alkyldiaminy se 4 až 12 uhlíkovými atomy, obzvláště se 4 až 8 uhlíkovými atomy, jako je hexamethyldiamin, tetramethyldiamin nebo oktamethyldiamin, dále m-xylyldiamin, bis-(4-aminofenyl)methan, bis-(4-aminofenyl)-propan-2,2 nebo bis-(4-aminocyklohexyl)methan a rovněž směsi dikarboxylových kyselin a diaminů v libovolných kombinacích, ve vzájemném poměru však s výhodou v ekvivalentním poměru jako hexamethyldiamoniumadipát, hexamethyldiamoniumtereftalát nebo tetramethyldiamoniumadipát, s výhodou hexamethyldiamoniumadipát a hexamethyldiamoniumtereftalát.

Výhodné jsou obzvláště polyamidy, které se vybudují z kaprolaktamu, hexamethyldiaminu a rovněž kyselina adipová, izoftalová a/nebo tereftalová.

30 Způsob podle vynálezu zahrnuje 3 nebo 4 stupně, přičemž termoplastické polymery se mohou k reakční směsi přidat ve všech reakčních stupních, zatímco další monomery tvořící polyamidy s výhodou v procesních stupních 1 až 3. Navíc se mohou k polymerní směsi s výhodou přimístit ve třetím a čtvrtém procesním stupni další polyamidy.

35 Obecně se používá 30 až 100 % hmotnostních, s výhodou 35 až 100 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství monomeru (monomery b tvořící polyamidy a aminonitrily) aminonitrilů a 0 až 70 % hmotnostních, s výhodou 0 až 65 % hmotnostních, vztaženo na celkové množství monomerů, dalších monomerů tvořících polyamidy. AH-sůl se obvykle používá jako vodný roztok, jehož koncentrace činí obecně 30 až 75 % hmotnostních, s výhodou 35 až 70 % hmotnostních, vztaženo na vodný roztok. Zpravidla se volí hmotnostní poměr aminonitrilů k AH-soli v rozmezí 4 : 1 až 20 : 1, s výhodou v rozmezí 5 : 1 až 15 : 1.

45 Podíl termoplastických polymerů v reakční směsi v roztoku činí zpravidla 1 až 75 % hmotnostních. Odpovídajícím způsobem činí podíl součtu aminonitrilů a monomerů tvořících polyamidy 25 až 99 % hmotnostních. S výhodou obsahuje směs 2 až 75 % hmotnostních, obzvláště 3 až 70 % hmotnostních termoplastických monomerů a 25 až 98 % hmotnostních, obzvláště 30 až 97 % hmotnostních celkového množství aminonitrilů a monomerů tvořících polyamidy.

50 Podle vynálezu se v prvním stupni (stupeň 1) zahřeje nejméně jeden aminonitril s vodou při teplotě asi 90 °C až asi 400 °C, s výhodou přibližně 180 °C až asi 310 °C a obzvláště výhodně asi 220 °C až asi 270 °C, přičemž tlak se nastaví na asi 0,1 až 15 x 10⁶ Pa, s výhodou asi na 1 až asi 10 x 10⁶ Pa a obzvláště výhodně asi na 4 až asi 9 x 10⁶ Pa. Přitom se může v tomto stupni tlak a teplota vzájemně upravit tak, aby se získala kapalná nebo pevná fáze a směs kapalné nebo

pevné fáze a plynná fáze. S výhodou má být reakční směs jednofázová kapalná, to znamená, že ve směsi nemá být žádná plynná fáze.

5 Podle teploty tání monomerů tvořících polyamidy se termoplastické polymery rozpustí při teplotě v rozmezí 50 až 300 °C, s výhodou v rozmezí 80 až 290 °C v aminonitrilu a dalších monomerech tvořících polyamidy. K dosažení pokud možno dobrého promíchání součástí roztoku se směs s výhodou míchá. K tomu jsou vhodné příkladně míchané kotle. Následně se obecně přidá voda, najednou, po částech nebo kontinuálně. Teplota roztoku se buďto zároveň nebo následně zvýší zpravidla na 180 až 330 °C, s výhodou na 220 až 310 °C. Roztok zůstává buďto v agregátu, ve kterém se vyrobí nebo se - obzvláště v případě kontinuální reakce - před nebo po zvýšení teploty nebo před nebo po přidání vody převede do jiné reakční nádoby.

15 Podle vynálezu se použije voda v molárním poměru aminoalkylnitril k vodě v rozmezí 1 : 1 až 1 : 30, obzvláště výhodně 1 : 2 až 1 : 8, zcela obzvláště výhodně 1 : 2 až 1 : 6, přičemž je výhodné použít vodu v přebytku, vztaženo na použitý aminoalkylnitril.

20 Při této formě provedení odpovídá kapalná nebo pevná fáze nebo směs z kapalně a pevně fáze reakční směsi, zatímco plynná fáze se oddělí. Přitom se může v rámci tohoto stupně okamžitě oddělit plynná fáze od kapalně nebo pevně fáze nebo směsi kapalně a pevně fáze, nebo reakční směs tvořící se v rámci tohoto stupně může být dvoufázová kapalná-plynná, pevná-plynná nebo kapalná/pevná-plynná. Samozřejmě se mohou tlak a teplota vzájemně upravit tak, aby reakční směs byla jednofázová pevná nebo kapalná.

25 Oddělení plynné fáze se může provádět za použití míchaných nebo nemíchaných odlučovacích kotlů nebo kaskád kotlů a rovněž za použití odpařovacích aparátů, příkladně oběžnými odparkami nebo filmovými odparkami, které příkladně vytvořením filmu nebo jako reaktor s kruhovými patry garantují zvětšenou plochu fázového rozhraní. Případně může být ke zvětšení plochy fázového rozhraní nutné přečerpání reakční směsi nebo použití smyčkového reaktoru. Dále se může oddělení plynné fáze podporovat přidáním vodní páry nebo inertního plynu do kapalně fáze.

30 Výhodné je upravit tlak při předvolené teplotě tak, aby byl nižší než rovnovážný tlak par amoniaku, avšak vyšší než rovnovážný tlak par ostatních složek reakční směsi při předem dané teplotě. Tímto způsobem se může zlepšit obzvláště odloučení amoniaku a tím urychlit hydrolyza skupin amidů kyseliny.

S výhodou se při dvoufázovém způsobu práce zvolí tlak, který je vyšší než tlak par čisté vody odpovídající teplotě hmoty reakční směsi, avšak nižší než rovnovážný tlak par amoniaku.

40 Ve stupni 1 se mohou používat míchané kotle, průtočné trubky nebo kaskády kotlů. Při dvoufázovém způsobu práce je výhodné použití kotlů nebo reakční kolony, zatímco při jednofázovém způsobu práce v kapalně fázi se s výhodou použije průtočná trubka, opatřená náplňovými tělisky. Použití reaktoru s trubkovým svazkem, případně vybaveného náplňovými tělisky je pro první procesní stupeň rovněž možné a obzvláště při dvoufázovém způsobu práce výhodné, aby se zlepšila výměna tepla a dále snížilo axiální zpětné promíchávání reaktantů.

Jako náplňová těliska se mohou příkladně použít Raschigovy kroužky nebo mísicí prvky Sulzer, aby se zajistilo úzké rozdělení doby prodlevy a omezilo se zpětné promíchávání.

50 Při jedné další výhodné formě provedení se reaktor prvního stupně nechá protékat zeshora dolů, přičemž je reaktor opět s výhodou naplněn tělisky, které omezují axiální zpětné promíchávání reaktantů. Tím se dosáhne toho, že se plynný amoniak uvolňující se v reaktoru, který vzniká převážně přímo po vstupu do reaktoru, dostane nejkratší cestou jako plynná fáze k hlavě reaktoru. Rušení profilu proudění při dalším průtoku reaktorem stoupajícími bublinami plynu, případně konvekcí je proto zanedbatelné.

Při jedné obzvláště výhodné formě provedení dvoufázového způsobu práce se použije kolmo stojící průtočná trubka, která je protékána zespoda vzhůru a nad výstupem produktu je opatřena dalším otvorem k odvádění plynné fáze. Tento trubkový reaktor může být zcela nebo částečně naplněn katalyzátorem. V jedné výhodné formě provedení se kolmo stojící reaktor při dvoufázovém způsobu práce plní materiálem katalyzátoru maximálně k fázovému rozmezí.

V jedné další obzvláště výhodné formě provedení prvního stupně se tlak volí tak, aby reakční směs byla jednofázová kapalná, to znamená, že v reaktoru není žádná plynná fáze. Při tomto jednofázovém způsobu práce je výhodnou formou provedení průtočná trubka, plněná výhradně materiálem katalyzátoru.

V další výhodné formě provedení se směs aminonitril/voda kontinuálně zahřívá s pomocí tepelného výměníku, a takto zahřátá směs se spolu s termoplastickými polymery a monomery tvořícími polyamidy uvádí do reakční nádoby temperované na stejnou teplotu, s výhodou do trubky, která případně může obsahovat vestavby jako třeba mísicí prvky Sulzer, aby se omezilo zpětné promíchávání. Samozřejmě se může směs aminonitrilu/vody zahřívát odděleně od termoplastických polymerů a dalších monomerů a následně smíchat v reaktoru.

Pokud se týká doby prodlevy reakční směsi v prvním stupni, nejsou zde žádná omezení; obecně se však volí v rozmezí asi 10 minut až asi 10 hodin, s výhodou mezi asi 10 minutami a asi 6 hodinami.

Ačkoliv ani co se týká konverze nitrilových skupin ve stupni 1 neexistují žádná omezení, činí obzvláště z důvodů hospodárnosti konverze nitrilových skupin ve stupni 1 obecně ne méně než asi 70 % molových, s výhodou nejméně 95 % molových a obzvláště asi 97 až asi 99 % molových, vždy vztaženo na počet molů použitého aminonitrilu.

Konverze nitrilových skupin se obvykle zjišťuje pomocí infračervené spektroskopie (kmitání CN-valencí při vlnové délce 2247), Ramanovy spektroskopie, NMR nebo HPLC, s výhodou infračervenou spektroskopií.

Dále není podle vynálezu vyloučeno provádět reakci ve stupni 1 (a dalších stupních), zvláště stupni 2 a/nebo 3) také v přítomnosti sloučenin fosforu obsahujících kyslík, obzvláště kyseliny fosforečné, kyseliny fosforité a kyseliny fosforičité a rovněž jejich solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin a amonné soli jako Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_3 , Na_2HPO_3 , NaH_2PO_2 , K_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , KH_2PO_3 , K_2HPO_3 , KH_2PO_2 , přičemž molární poměr *omega*-aminonitrilu ke sloučeninám fosforu je v rozmezí 0,01 : 1 až 1 : 1, s výhodou 0,01 : 1 až 0,1 : 1.

Reakce se může v prvním stupni provádět v průtočné trubce, která obsahuje kyselý Brønstedův katalyzátor, vybraný z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostních anatasu a 0 až 30 % hmotnostních rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu. Pokud se použije čistý aminokapronitril, měl by být podíl anatasu v titandioxidovém katalyzátoru pokud možno vysoký. S výhodou se použije čistý anatasový katalyzátor. Obsahuje-li použitý aminokapronitril, nečistoty, příkladně 1 až 3 % hmotnostních nečistot, pak se s výhodou použije titandioxidový katalyzátor, který obsahuje směs anatasu a rutilu. S výhodou činí podíl anatasu 70 až 80 % hmotnostních 20 až 30 % hmotnostních rutilu. Obzvláště výhodně se v tomto případě použije titandioxidový katalyzátor z asi 70 % hmotnostních anatasu asi 30 % hmotnostních rutilu. Katalyzátor vykazuje s výhodou objem pórů 0,1 až 5 ml/g, obzvláště výhodně 0,2 až 0,5 ml/g. Střední průměr pórů činí s výhodou 0,005 až 0,1 μm , obzvláště výhodně 0,01 až 0,06 μm . Pokud se pracuje s vysoce viskozními produkty, měla by se střední velikost póru volit velká. Tvrdost ve stříhu je s výhodou větší než 20 N, obzvláště výhodně > 25 N. Povrch BET činí s výhodou více jak 40 m^2/g , obzvláště výhodně více jak 100 m^2/g . Při menším zvoleném povrchu BET by měl

být sypaný objem zvolen odpovídajícím způsobem vyšší, aby se zaručila dostatečná aktivita katalyzátoru. Obzvláště výhodné katalyzátory vykazují následující vlastnosti: 100 % anatasu; 0,3 ml/g objem pórů; 0,02 μm střední průměr pórů; tvrdost ve stříhu 32 N; BET-povrch 116 m^2/g nebo 84 % hmotnostních anatasu; 16 % hmotnostních rutilu; objem pórů 0,3 ml/g; 0,03 μm střední průměr pórů; tvrdost ve stříhu 26 N; BET-povrch 46 m^2/g . Katalyzátory se přitom mohou vyrábět z běžně dodávaných prášků, jak je příkladně nabízí firmy Degussa, Finti nebo Kemira. Při použití podílu oxidu wolframu se až 40 % hmotnostních, s výhodou až 30 % hmotnostních, obzvláště výhodně 15 až 25 % hmotnostních oxidu titaničitého nahradí oxidem wolframu. Konfekcionace katalyzátoru se může provádět způsobem popsáným v Ertl, Knözinger, Weitkamp: „Handbook of heterogeneous catalysis“, VCH Weinheim, 1997, strany 98 a další. Katalyzátor se může použít v každé libovolné vhodné formě. S výhodou se použije ve formě tvarových těles, vytlačovaných profilů nebo granulátu, obzvláště granulátu. Granulát je s výhodou tak veliký, aby se od směsi produktu dobře oddělil a při reakci neovlivňoval negativně schopnost tečení produktu.

Granulovaná forma katalyzátoru umožňuje jeho mechanické oddělení na výstupu z prvního stupně. Příkladně se k tomu použijí mechanické filtry nebo síta na výstupu z prvního stupně. Pokud se katalyzátor rovněž použije dále ve druhém a/nebo třetím stupni, pak je s výhodou ve stejné formě.

Podle vynálezu reaguje dále reakční směs získaná v prvním stupni 1 ve stupni 2 při teplotě asi 200 $^{\circ}\text{C}$ (150 $^{\circ}\text{C}$) až 350 $^{\circ}\text{C}$ (400 $^{\circ}\text{C}$), s výhodou při teplotě v rozmezí asi 210 $^{\circ}\text{C}$ (200 $^{\circ}\text{C}$) až asi 330 $^{\circ}\text{C}$ (330 $^{\circ}\text{C}$) a obzvláště výhodně v rozmezí asi 230 $^{\circ}\text{C}$ (230 $^{\circ}\text{C}$) až asi 270 $^{\circ}\text{C}$ (290 $^{\circ}\text{C}$) a při tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1. S výhodou je tlak ve druhém stupni přibližně o $0,5 \times 10^6$ Pa nižší než tlak ve stupni 1, přičemž obecně je tlak v rozmezí od asi 0,1 do přibližně 45×10^6 Pa, s výhodou přibližně 5 až asi 15×10^6 Pa a obzvláště výhodně přibližně 2 až asi 6×10^6 Pa. (Hodnoty v závorkách: bez katalyzátoru).

Přitom se ve stupni 2 volí teplota a tlak tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná nebo pevná fáze nebo směs z první kapalně fáze a první pevné fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalně fáze nebo první pevné fáze nebo od směsi první kapalně fáze a první pevné fáze.

První plynná fáze, která v podstatě sestává z amoniaku a vodní páry, se obecně odstraňuje kontinuálně s pomocí destilačního zařízení, jako je destilační kolona. Organické složky destilátu, které se při destilaci případně zároveň odloučí, převážně nezreagovaný aminonitril, se mohou zcela nebo částečně vrátit zpět do stupně 1 a/nebo stupně 2.

Doba zdržení reakční směsi ve stupni 2 nepodléhá žádným omezením, činí však obecně přibližně 10 minut až asi 5 hodin, s výhodou přibližně 30 minut až asi 3 hodiny.

Potrubí s produktem mezi prvním a druhým stupněm obsahuje případně náplňová tělíska, jako jsou Raschigovy kroužky nebo mísicí elementy Sulzer, které umožňují řízené odtlakování reakční směsi. To se týká obzvláště jednofázového způsobu práce.

V případě potřeby se mohou k reakční směsi z prvního stupně přidat další termoplastické polymery a/nebo monomery tvořící polyamidy, s výhodou kontinuálně a v kapalně fázi.

S výhodou obsahuje také reaktor druhého stupně materiál katalyzátoru podle vynálezu, obzvláště ve formě granulátu. Bylo objeveno, že reaktor ve srovnání s reaktorem bez katalyzátoru obzvláště při vyšších tlacích a/nebo velkém přebytku vody v reakční směsi umožňuje další zlepšení vlastností produktu. Teplota a tlak se mají volit tak, aby viskozita reakční směsi zůstala dostatečně nízká, aby se zamezilo zanesení povrchu katalyzátoru. Podle vynálezu se také na výstupu z druhého procesního stupně použije síto nebo filtr, který zaručuje čistotu reakční směsi a oddělí katalyzátor od reakční směsi.

Ve stupni 3 se první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první kapalně fáze a první pevné fáze smísí s plynnou nebo s kapalnou fází, která obsahuje vodu, s výhodou s vodou nebo vodní parou při teplotě asi 90 až asi 400 °C, s výhodou asi 180 °C až asi 310 °C a obzvláště výhodně 220 °C až 270 °C, přičemž tlak je asi 0,1 až 15×10^6 Pa, s výhodou asi 1 až 10×10^6 Pa, obzvláště výhodně 4 až 9×10^6 Pa. To se provádí s výhodou kontinuálně. Množství přidané vody (jako kapalina) leží s výhodou v rozmezí přibližně 50 až asi 1500 ml, dále s výhodou přibližně 100 až asi 500 ml, vztaženo vždy na 1 kg první kapalně fáze nebo první pevně fáze nebo směs první kapalně fáze a první pevně fáze, pokud se nepřidává žádný termoplastický polymer. Tímto přídavkem vody se především kompenzují ztráty vody vzniklé ve stupni 2 a podporuje se hydrolyza skupin amidů kyselin v reakční směsi. Z toho vyplývá další výhoda tohoto vynálezu, podle které se výchozí směs produktu, jak se použije ve stupni 1, může použít pouze s malým přebytkem vody.

Pokud se ve třetím stupni přidávají vedle vody termoplastické polymery nebo monomery tvořící polyamidy, potom přidané množství vody závisí na rozpustnosti přidaných termoplastických polymerů ve vodě a na jejich množství. Podle teploty tání použitých složek se termoplastické polymery a monomery převedou do kapalně fáze, zahřejí se na požadovanou teplotu a v případě potřeby smísí s vodou. K dosažení co možná nejlepšího promíchání se směsí s výhodou míchají. K tomu jsou vhodné třeba míchané kotle. Roztok se přitom s výhodou ohřeje na požadovanou reakční teplotu třetího stupně a následně se smísí s první kapalnou nebo první pevnou fází nebo směsí z první kapalně fáze a první pevně fáze. Přitom se v reaktoru případně mohou použít směšovací prvky, které podporují promíchání složek.

Stupeň 3 se může provádět při teplotě 150 až 370 °C a při tlaku 0,1 až 30×10^6 Pa, při použití katalyzátoru podle vynálezu se mohou uplatnit podmínky platné pro stupeň 1. Teplota jinak činí výhodně 180 °C až 300 °C, obzvláště výhodně 220 °C až 280 °C. Tlak je s výhodou 1 až 10×10^6 Pa, obzvláště výhodně 2 až 7×10^6 Pa.

Přitom se mohou teplota a tlak vzájemně upravit tak, aby reakční směs byla jednofázová kapalná nebo jednofázová pevná. Při jiné formě provedení se teplota a tlak volí tak, aby se získala kapalná fáze nebo pevná fáze nebo směs kapalně a pevně fáze a rovněž plynná fáze. Při této formě provedení odpovídá kapalná nebo pevná fáze nebo směs kapalně a pevně fáze směsi produktů, zatímco plynná fáze se oddělí. Přitom se může v rámci tohoto stupně plynná fáze okamžitě oddělit od kapalně fáze nebo pevně fáze nebo směsi kapalně a pevně fáze, nebo reakční směs tvořící se v průběhu tohoto stupně může být dvoufázová kapalná - plynná, pevná - plynná nebo kapalná/pevná - plynná.

Při předem zvolené teplotě se může tlak nastavit tak, aby byl menší než rovnovážný tlak par amoniaku, avšak vyšší než rovnovážný tlak par ostatních složek reakční směsi při předem dané teplotě. Tímto způsobem se může zlepšit obzvláště odloučení amoniaku a tím urychlit hydrolyza skupin amidů kyseliny.

Aparáty a reaktory, použitelné v tomto stupni, mohou být identické s aparáty a reaktory ze stupně 1, které byly výše diskutovány.

Doba zdržení v tomto stupni rovněž nepodléhá žádným omezením, z důvodů hospodárnosti se však obecně volí v rozmezí mezi asi 10 minutami až asi 10 hodinami, s výhodou mezi asi 60 minutami až asi 8 hodinami, zcela obzvláště výhodně mezi asi 60 minutami až asi 6 hodinami.

Směs produktů získaná ve stupni 3 se může dále zpracovávat jak se popisuje dále.

Při jedné výhodné formě provedení se směs produktů ze stupně 3 podrobí ve stupni 4 dokončení kondenzace při teplotě přibližně 200 °C až asi 350 °C, s výhodou při teplotě přibližně 220 °C až asi 300 °C, a obzvláště výhodně při teplotě přibližně 240 °C až asi 270 °C. Stupeň 4 se provádí za tlaku, který leží pod tlakem stupně 3, s výhodou v rozmezí asi 5 až 1000×10^3 Pa, výhodněji

v rozmezí asi 10 až asi 300×10^3 Pa. V rámci tohoto stupně se teplota a tlak volí tak, aby se získala druhá plynná fáze a druhá kapalná nebo pevná fáze nebo směs druhé kapalně a druhé pevné fáze, které obsahují polyamid.

5 Podle vynálezu se může reakce reakční směsi ve čtvrtém stupni provádět rovněž v přítomnosti nově uvedených termoplastických polymerů. Podle teploty tání použitých složek se termoplastické polymery a monomery převedou do kapalně fáze při teplotách v rozmezí 50 až 300 °C, s výhodou v rozmezí 80 až 290 °C. K tomu jsou vhodné příkladně míchané kotle nebo předlohové tanky. Roztok se přitom s výhodou ohřeje na požadovanou reakční teplotu čtvrtého
10 stupně a následně se smísí spolu s kapalnou nebo pevnou fází nebo směsí z kapalně fáze a pevně fáze z výstupu reakce z třetího nebo druhého reakčního stupně. Přitom se v reaktoru případně mohou použít směšovací prvky, které podporují promíchání složek. V jiné formě provedení se vnáší termoplastické polymery v kapalně nebo v pevně formě odděleně od výstupu produktu třetího stupně do reaktoru čtvrtého stupně a tam se smísí příkladně s pomocí míchadla.

15 S výhodou se dokončení kondenzace ve stupni 4 provádí tak, aby relativní viskozita (měřená při teplotě 25 °C a koncentraci 1 g polymeru na 100 ml v 96% kyselině sírové) polyamidu měla hodnotu v rozmezí asi 1,6 až asi 3,5.

20 Při výhodné formě provedení se může voda případně přítomná v kapalně fázi odstranit pomocí inertního plynu jako je dusík.

Doba zdržení reakční směsi ve stupni 4 se řídí obzvláště požadovanou relativní viskozitou, teplotou, tlakem a množstvím vody přidané ve stupni 3.

25 Pokud se stupeň 3 provádí jednofázově, může potrubí s produktem mezi stupněm 3 a stupněm 4 obsahovat případně náplňová tělíska, sestávající příkladně z Raschigových kroužků nebo míchacích elementů Sulzer, které umožňují řízené odtlačování reakční směsi v plynnou fázi.

30 Také čtvrtý stupeň se může provádět s katalyzátorem podle vynálezu. Bylo objeveno, že použití katalyzátoru v procesním stupni čtyři zlepší výstavbu molekulové hmotnosti obzvláště tehdy, jestliže relativní viskozita na výstupu z třetího nebo - v případě třístupňového způsobu práce - druhého stupně je menší než $RV = 1,6$ - a/nebo molární obsah nitrilových skupin a skupin amidů kyseliny je větší než 1 %, vždy vztaženo na molární číslo použitého aminonitrilu.

35 V další formě provedení se podle vynálezu může vypustit stupeň 3 a k výrobě polyamidu se provedou stupně (1), (2) a (4).

40 Výše popsané způsoby, to znamená podle vynálezu pořadí stupňů (1) až (3) nebo (1), (2) a (4) nebo (1) až (4) se může provádět buďto diskontinuálně, to znamená v jednom reaktoru časově po sobě, nebo kontinuálně, to znamená v reaktorech následujících za sebou ve stejnou dobu. Samozřejmě je také možné provádět část stupňů, příkladně stupně (1) a (2) kontinuálně a zbývající stupeň (stupně) diskontinuálně.

45 V další výhodné formě provedení předloženého vynálezu se může nejméně jedna plynná fáze získaná v daných stupních zpětně uvést do nejméně jednoho z předcházejících stupňů.

50 Dále je výhodné zvolit teplotu a tlak ve stupni 1 nebo ve stupni 3 nebo jak ve stupni 1, tak i ve stupni 3 tak, aby se získala kapalná nebo pevná fáze nebo směs kapalně a pevně fáze a plynná fáze, a plynná fáze se oddělí.

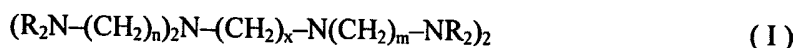
55 Podle vynálezu je třeba ve všech stupních, ve kterých se nachází polymer, provádět k dobrému promíchání polymerů a monomerů míchání. Obzvláště ve stupních (2) a (4) je použití aparátů, Dále se může v rámci způsobu podle vynálezu provést také prodloužení řetězce nebo jeho rozvětvení nebo kombinace obou způsobů. K tomu se mohou do jednotlivých stupňů přidávat

odborníkům známé substance k rozvětvení případně prodloužení řetězce. S výhodou se tyto substance přidávají do stupňů 3 nebo 4.

Jako použitelné substance lze jmenovat:

5 Trifunkční aminy nebo karboxylové kyseliny jako látky k rozvětvení nebo zesílení. Příklady vhodných nejméně trifunkčních aminů nebo karboxylových kyselin se popisují v EP-A 0 345 648. Nejméně trifunkční aminy vykazují nejméně tři aminoskupiny, které jsou schopné reakce se skupinami karboxylových kyselin. S výhodou neobsahují žádné karboxylové skupiny. Nejméně 10 trifunkční karboxylové kyseliny obsahují nejméně tři karboxylové skupiny schopné reakce s aminy, které mohou být k dispozici příkladně ve formě jejich derivátů, jako esterů. Karboxylové kyseliny neobsahují s výhodou žádné aminoskupiny schopné reakce s karboxylovými skupinami. Příklady vhodných karboxylových kyselin jsou kyselina trimesinová, trimerované 15 mastné kyseliny, které se příkladně mohou vyrábět z kyseliny olejové a mohou obsahovat 50 až 60 uhlíkových atomů, kyseliny naftalenpolykarboxylové, jako kyselina naftalen-1,3,5,7-tetra-karboxylová. S výhodou jsou karboxylové kyseliny definované organické sloučeniny a nikoliv polymerní sloučeniny.

Aminy s nejméně třemi aminoskupinami jsou příkladně nitrilotrialkylamin, obzvláště nitrilotriethanamin, dialkylentriaminy, obzvláště diethylentriamin, trialkylentetraminy a tetraalkylen-pentaminy, přičemž alkýlenové zbytky jsou s výhodou ethylenové zbytky. Dále se mohou jako aminy použít dendrimery. S výhodou mají dendrimery obecný vzorec I



25 kde znamená

R vodík nebo $-(CH_2)_n-NR_2^1$ kde
 R¹ vodík nebo $-(CH_2)_n-NR_2^2$ kde
 30 R² vodík nebo $-(CH_2)_n-NR_2^3$ kde
 R³ vodík nebo $-(CH_2)_n-NH_2$,
 n celé číslo od 2 do 6 a
 x celé číslo od 2 do 14.

35 S výhodou má n hodnotu celého čísla 3 nebo 4, obzvláště 3 a x hodnotu celého čísla 2 až 6, s výhodou 2 až 4, obzvláště 2. Zbytky R mohou mít také nezávisle na sobě uvedený význam. S výhodou je zbytek R vodíkový atom nebo zbytek $-(CH_2)_n-NH_2$.

Vhodnými karboxylovými kyselinami jsou kyseliny se 3 až 10 karboxylovými skupinami, 40 s výhodou se 3 nebo 4 karboxylovými skupinami. Výhodnými karboxylovými kyselinami jsou kyseliny s aromatickým a/nebo heterocyklickým jádrem. Příklady jsou benzylové, naftylové, antracénové, bifenylové, trifenylové zbytky nebo heterocykly jako pyridin, bipyridin, pyrrol, indol, furan, thiofen, purin, chinolin, fenantren, porfyrin, ftalokyanin, naftalokyanin. Výhodné jsou kyselina 3,5,3,5 -bifenyltetrakarboxylová-ftalokyanin, naftalokyanin, kyselina 3,5,5,5-bi- 45 fenyltetrakarboxylová, kyselina 1,3,5,7-naftalentetrakarboxylová, kyselina 2,4,6-pyridin-tri- karboxylová, kyselina 3,5,3,5-bipyridyltetrakarboxylová, kyselina 3,5,3,5-benzofenontetra- karboxylová, kyselina 1,3,6,8-akridintetrakarboxylová, obzvláště výhodně kyselina benzen- trikarboxylová (kyselina trimesinová) a 1,2,4,5-benzentetrakarboxylová. Takové sloučeniny jsou 50 technicky dostupné nebo se mohou vyrobit způsoby popsány v DE-A 4 312 182. Při použití orto-substituovaných aromatických sloučenin se s výhodou zabrání tvorbě imidu volbou vhodných teplot pro reakci.

Tyto sloučeniny jsou nejméně trifunkční, s výhodou nejméně tetrafunkční. Přitom může počet funkčních skupin činit 3 až 16, s výhodou 4 až 10, obzvláště výhodně 4 až 8. Při způsobu podle

vynálezu se použijí buďto nejméně trifunkční aminy, nebo nejméně trifunkční karboxylové kyseliny, avšak nikoli směsi odpovídajících aminů nebo karboxylových kyselin. Nepatrná množství nejméně trifunkčních aminů však mohou být obsažena v trifunkčních karboxylových kyselinách a naopak.

5

Tyto substance se použijí v množství 1 až 50 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu, s výhodou 1 až 35 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu, obzvláště výhodně 1 až 20 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu. S výhodou jsou substance obsaženy v množství 3 až 150, obzvláště 5 až 100, obzvláště výhodně 10 až 70 $\mu\text{mol/g}$ polyamidu na ekvivalent. Ekvivalenty se přitom vztahují na počet funkčních aminoskupin nebo karboxylových skupin.

10

Difunkční karboxylové skupiny nebo disfunkční aminy slouží jako prostředky k prodloužení řetězce. Vykazují 2 karboxylové skupiny, které mohou reagovat s aminoskupinami nebo 2 aminoskupiny, které mohou reagovat s karboxylovými kyselinami. Difunkční karboxylové kyseliny nebo aminy neobsahují kromě karboxylových skupin nebo aminoskupin žádné další funkční skupiny, které by mohly reagovat s karboxylovými skupinami nebo s aminoskupinami. S výhodou neobsahují žádné další funkční skupiny. Příklady vhodných difunkčních aminů jsou takové, které s difunkčními karboxylovými kyselinami tvoří soli. Mohou být lineární alifatické, jako alkylendiaminy s 1 až 14 uhlíkovými atomy, s výhodou alkylendiaminy se 2 až 20

15

20

25

6 uhlíkovými atomy, příkladně hexylendiamin. Mohou být také cykloalifatické. Příklady jsou izoforondiamin, laromin. Použitelné jsou rovněž rozvětvené alifatické diaminy, příklad je vestamin TMD (trimethylhexamethylendiamin, vyráběný firmou Hüls AG). Všechny aminy mohou být na uhlíkové struktuře substituovány alkylovými zbytky s 1 až 12 uhlíkovými atomy, s výhodou s 1 až 14 uhlíkovými atomy.

30

Difunkční stavební prvky se použijí s výhodou v množství 1 až 55, výhodně 1 až 30, obzvláště výhodně v množství 1 až 15 $\mu\text{m/g}$ polyamidu.

35

40

45

50

Podle vynálezu se z reakční nádoby vyjme směs produktů získaná ve stupni 3 nebo druhá kapalná fáze nebo druhá pevná fáze nebo směs druhé kapalně a druhé pevně fáze (ze stupně 4), které obsahují polyamid, s výhodou taveninu polymeru, obvyklými metodami, příkladně s pomocí čerpadla. Následně se může získaný polyamid zpracovat známými metodami, které se podrobně popisují příkladně v DE-A 4 321 683 (viz strana 3, řádek 54 až strana 4, řádek 3).

Ve výhodné formě provedení se může obsah cyklického dimeru v polyamidu-6 získaném podle vynálezu dále redukovat tím, že se polyamid nejprve extrahuje vodným roztokem kaprolaktamu a následně vodou a/nebo se podrobí extrakci v plynné fázi (příkladně popisované v EP-A 0 284 968). Nízkomolekulární součásti získané při tomto následném zpracování jako kaprolaktam a jeho lineární a rovněž cyklické oligomery se mohou uvést zpět do prvního a/nebo druhého a/nebo třetího stupně.

K výchozí směsi a k reakční směsi se mohou ve všech stupních přidat regulátory řetězce, jako alifatické a aromatické karboxylové a dikarboxylové kyseliny, a katalyzátory, jako sloučeniny fosforu obsahující kyslík, v množství v rozmezí od 0,01 do 5 % hmotnostních, s výhodou 0,2 až 3 % hmotnostní, vztaženo na množství použitých monomerů a aminonitrilů tvořících polyamid. Vhodnými regulátory řetězce jsou příkladně kyselina propionová, kyselina octová, kyselina benzoová, kyselina tereftalová a rovněž triacetondiamin.

- Přídavné látky a plniva, jako pigmenty, barviva a stabilizátory se zpravidla k reakční směsi přidávají před granulací, s výhodou ve druhém, třetím a čtvrtém stupni. Obzvláště výhodně se plniva a přídavné látky použijí tehdy, jestliže reakční směs případně polymerní směs v dalším průběhu procesu již nereaguje v přítomnosti katalyzátoru s pevným ložem. Jako přídavné látky mohou být obsaženy přípravky jednoho nebo několika kaučuků modifikujících rázovou houževnatost v množství 0 až 40 % hmotnostních, s výhodou 1 až 30 % hmotnostních, vztaženo na veškerou směs.
- Mohou se příkladně použít přísady k modifikaci rázové houževnatosti, které jsou vhodné pro polyamidy a/nebo polyarylenethery.
- Kaučuky, které zvyšují houževnatost polyamidu, vykazují obecně dva podstatné znaky: obsahují podíl elastomeru, který má teplotu skelného přechodu méně než $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou méně než $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, a obsahují nejméně jednu funkční skupinu, která na sebe může s polyamidem vzájemně působit. Vhodnými funkčními skupinami jsou příkladně karboxylové skupiny, dále skupiny anhydridů karboxylových kyselin, esterů karboxylových kyselin, amidů karboxylových kyselin, imidů karboxylových kyselin, aminoskupiny, hydroxylové skupiny, epoxidové skupiny, urethanové a oxazolinové skupiny.
- Jako kaučuky, které zvyšují houževnatost směsi, lze jmenovat následující:
- EP–kaučuky případně EPDM–kaučuky, které jsou roubovány výše uvedenými funkčními skupinami. Vhodnými roubovacími látkami jsou příkladně anhydrid kyseliny maleinové, kyselina itakonová, kyselina akrylová, glycidylakrylát a glycidylmetakrylát.
- Tyto monomery se mohou na polymery naroubovat v tavenině nebo v roztoku, případně v přítomnosti radikálového starteru jako kumulhydroperoxid.
- Kopolymery α -olefinů popsané mezi monomery, mezi nimi obzvláště kopolymery ethylenu, se mohou použít místo polymerů A i kaučuků a jako takové přimísit ke směsím podle vynálezu.
- Jako další skupinu vhodných elastomerů lze jmenovat roubované kaučuky jádro-obal. Přitom se jedná o roubované kaučuky vyrobené v emulzi, které sestávají z nejméně jedné tvrdé složky a jedné měkké složky. Jako tvrdá složka se obvykle rozumí polymer s teplotou skelného přechodu nejméně $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, jako měkká složka polymer s teplotou skelného přechodu nejvýše $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tyto produkty vykazují strukturu jednoho jádra a nejméně jednoho obalu, přičemž struktura vyplývá z pořadí přidávání monomerů.
- Měkké složky se obecně odvozují od butadienu, izoprenu, alkylakrylátů, alkylmetakrylátů nebo siloxanů a případně dalších komonomerů. Vhodná siloxanová jádra se mohou příkladně vyrábět z cyklického oligomerního oktamethyltetrasiloxanu nebo tetravinyltetramethyltetrasiloxanu. Tyto mohou příkladně s *gamma*-merkaptopropylmethylmethoxysilanem reagovat kationickou polymerací za otevření kruhu, s výhodou v přítomnosti sulfonových kyselin, na měkká siloxanová jádra. Siloxany se mohou také zesíťovat tím, že se příkladně polymerační reakce provádí v přítomnosti silanů s hydrolyzovatelnými skupinami jako halogen nebo alkoxy-skupiny jako tetraethoxysilan, methyltrimethoxysilan nebo fenytrimethoxysilan. Jako vhodné komonomery lze zde jmenovat příkladně styren, akrylnitril a zesíťující monomery nebo monomery aktivní k roubování s více než jednou polymerovatelnou dvojnou vazbou jako diallylftalát, divinylbenzen, butandioldiakrylát nebo triallyl(izo)kyanurát.
- Tvrdé složky se obecně odvozují od styrenu, α -methylstyrenu a jejich kopolymerů, přičemž zde lze jako komonomery uvést s výhodou akrylnitril, metakrylnitril a methylmetakrylát.
- Výhodné roubované kaučuky jádro-obal obsahují měkké jádro a tvrdý obal nebo tvrdé jádro, první měkký obal a nejméně jeden další tvrdý obal. Vestavba funkčních skupin jako jsou skupiny

karbonylová, karboxylová, derivátů kyselin jako jsou anhydridy, amidy, imidy, estery, dále skupiny aminová, hydroxylová, epoxidová, oxazolinová, urethanová, močovinnová, laktamová nebo halogenbenzyllová se přitom provádí s výhodou přidávkem vhodného funkcionalizovaného monomeru při polymeraci posledního obalu. Vhodnými funkcionalizovanými monomery jsou
 5 příkladně kyselina maleinová, anhydrid kyseliny maleinové, mono- nebo diestery kyseliny maleinové, terc.-butyl(met)akrylát, kyselina akrylová, glycidyl(met)akrylát a vinyloxazolin. Podíl monomerů s funkčními skupinami činí obecně 0,1 až 25 % hmotnostních, s výhodou 0,25 až 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost roubovaného kaučuku jádro-obal.
 10 Hmotnostní poměr měkké složky ke tvrdé složce činí obecně 1 : 9 až 9 : 1, s výhodou 3 : 7 až 8 : 2.

Takové kaučuky, které zvyšují houževnatost polyamidů, jsou známé a popisují se příkladně v EP-A 0 208 187.

15 Další skupinou modifikátorů rázové houževnatosti jsou termoplastické polyesterové elastomery. Jako polyesterové elastomery se přitom rozumí segmentované kopolyetherestery, které obsahují segmenty s dlouhým řetězcem, které se zpravidla odvozují od poly(alkylen)etherglykolů a segmenty s krátkým řetězcem, které se odvozují od nízkomolekulárních diolů a dikarboxylových kyselin. Produkty tohoto druhu jsou známé a popisují se v literatuře, příkladně
 20 v US 3 651 014. Odpovídající produkty jsou také komerčně dodávané pod označením Hytrel^R (Du Pont), Arnitel^R (Akzo) a Pelprene^R (Toyobo Co.Ltd.).

Samozřejmě se mohou použít také směsi různých kaučuků.

25 Jako další přísady lze uvést příkladně pomocné prostředky pro zpracování, stabilizátory a zpomalovače oxidace, prostředky proti rozkladu teplem a rozkladu ultrafialovým světlem, kluzné prostředky a prostředky k usnadnění vyjímání z formy, prostředky na ochranu proti plameni, barviva a pigmenty a změkčovadla. Jejich podíl činí obecně až 40 % hmotnostních, s výhodou až do 15 % hmotnostních, vztaženo na celkovou hmotnost směsi.

30 Pigmenty a barviva jsou obecně obsaženy v množství do 4 % hmotnostních, s výhodou 0,5 až 3,5 % hmotnostních a obzvláště výhodně 0,5 až 3 % hmotnostní.

Pigmenty ke zbarvení termoplastů jsou obecně známé, viz příkladně B.R. Gächter a H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, strany 494 až 510. Jako první výhodnou skupinu pigmentů lze jmenovat bílé pigmenty jako oxid zinečnatý, sulfid zinečnatý, olovená běloba ($2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), litopon, antimonovou bělobu a oxid titaničitý. Z obou
 35 nejběžnějších krystalových modifikací (rutilový typ a anatasový typ) oxidu titaničitého se používá obzvláště rutilová forma k bílému probarvení tvarovacích hmot podle vynálezu.

40 Černé pigmenty, které se mohou použít podle vynálezu, jsou černí oxidu železa (Fe_3O_4), spinelová černí ($\text{Cu}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$), manganová černí (směs oxidu manganičitého, oxidu křemičitého a oxidu železa), kobaltová černí a antimonová černí a rovněž obzvláště výhodně saze, které se většinou používají ve formě kelímkových sazí nebo plynových sazí (k tomu viz G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), strana 78 a další).
 45

Samozřejmě se mohou podle vynálezu k nastavení určitého barevného tónu použít pestré anorganické pigmenty jako chromoxidová zeleň nebo pestré organické pigmenty jako azobarviva a ftalokyaniny. Takové pigmenty jsou obecně v obchodě běžné.

50 Dále může být výhodné, použít uvedené pigmenty případně barviva ve směsi, příkladně saze s měďnými ftalokyaniny, protože se obecně usnadňuje dispergace barviva v termoplastech.

Zpomalovače oxidace a stabilizátory proti teplu, které se podle vynálezu mohou přidávat, jsou
 55 příkladně halogenidy kovů první skupiny periodického systému prvků, příkladně halogenidy

sodíku, draslíku a lithia, případně ve spojení s měďnými halogenidy, příkladně chloridy, bromidy nebo jodidy. Halogenidy, obzvláště halogenidy mědi, mohou také ještě obsahovat p-ligandy bohaté na elektrony. Jako příklad pro měďné komplexy takového druhu lze jmenovat komplexy měďných halogenidů s příkladně trifenylfosfinem. Dále se může použít fluorid zinečnatý a chlorid zinečnatý. Dále jsou použitelné stericky chráněné fenoly, hydrochinony, substituovaní zástupci této skupiny, sekundární aromatické aminy, případně ve spojení s kyselinami obsahujícími fosfor případně jejich solemi, a směsi těchto sloučenin, s výhodou při koncentraci až do 1 % hmotnostního, vztaženo na hmotnost směsi.

10 Příklady UV-stabilizátorů jsou různé substituované resorciny, salicyláty, benzotriazoly a benzofenony, které se obecně použijí v množství až do 2 % hmotnostních.

15 Kluzné prostředky a prostředky pro usnadnění vyjímání z formy, které se zpravidla přidávají v množství až do 1 % hmotnostního termoplastické hmoty, jsou kyselina stearová, stearylalkohol, alkylestery kyseliny stearové a amidy a rovněž estery pentaerythritu s mastnými kyselinami s dlouhým řetězcem. Mohou se použít také soli vápníku, zinku nebo hliníku kyseliny stearové a rovněž dialkylketony, příkladně distearylketon.

20 Dále se předložený vynález týká polyamidu, vyrobeného podle některého z předcházejících způsobů.

Směsi polyamidů vyrobené podle vynálezu případně směsi polyamidů podle vynálezu, obzvláště polyamid-6 a jeho kopolymery a termoplastické polymery se mohou používat k výrobě vláken, filmů a tvarových těles.

25 Výhody způsobu podle vynálezu oproti známým způsobům spočívají mezi jiným v tom, že se délka řetězce termoplastických polymerů nezkracuje nebo jen nepatrně a polymery jsou ve směších velmi jemně dispergovány. Navíc je podle vynálezu možné použít k výrobě polyamidu-6 aminonitrily.

30 Další výhodou je světlá vlastní barva směsi, které se získají způsobem podle vynálezu.

Vynález bude blíže vysvětlen pomocí dále uvedených příkladů provedení.

35

Příklady provedení vynálezu

Příprava vzorků a analytika

40 Tak zvaná relativní viskozita (RV) jako míra pro molekulovou hmotnost a stupeň polymerace se stanovuje v 1% hmotnostní roztoku v extrahovaném materiálu a v 1,1% hmotnostní roztoku v neextrahovaném polymeru v 96% kyselině sírové při teplotě 25 °C pomocí viskozimetru podle Ubbelohde. Neextrahované polymery se před analýzou suší 20 hodin ve vakuu.

45 Stanovení obsahu aminoskupin a koncových karboxylových skupin se provádí na extrahovaném polykaprolaktamu a provádí se jako acidimetrická titrace. Aminoskupiny se titrují kyselinou perchlorovou ve směsi fenol/methanol 70 : 30 (hmotnostní díly) jako rozpouštědla. Karboxylové koncové skupiny se titrují roztokem hydroxidu draselného v benzylalkoholu jako rozpouštědla.

50 K extrakci se pod zpětným chladičem míchá případně extrahuje 100 hmotnostních dílů polymerní směsi se 400 hmotnostními díly deionizované vody při teplotě 100 °C po dobu 32 hodin a po odstranění vody se mírně, to znamená bez dokončení kondenzace vysuší ve vakuu při teplotě 100 °C po dobu 20 hodin.

5 Veškeré pokusy se provádí ve vícestupňové procesní aparatuře. První procesní stupeň s prázdným objemem 1 l a vnitřní délkou 1000 mm je zcela naplněn náplňovými tělísky Raschigovými kroužky (průměr 3 mm, délka 3 mm) nebo granulátem oxidu titaničitého. Granulát (typ S 150 od firmy Finti) sestává ze 100 % z oxidu titaničitého, který je v tak zvané modifikaci anatas a má
 10 délku profilu mezi 2 a 14 mm, tloušťku profilu asi 4 mm a specifický povrch více jak 100 m²/g. Jako druhý stupeň se použije 2l odlučovací kotel. Třetí stupeň je průtočná trubka (objem 1 l, délka 1000 mm) naplněná Raschigovými kroužky (průměr 6 mm, délka 6 mm) nebo popsáním granulátem oxidu titaničitého. Čtvrtý reakční stupeň sestává opět z odlučovacího kotle (objem 2 l), ze kterého se vyrobená tavenina polymeru odebrává ve formě profilu čerpadlem s ozubenými koly.

15 Procesní aparatura se provozuje jak se stupni 1, 2 a 4 (příklady 4, 5, 6), tak i se stupni 1, 2, 3 a 4 (příklady 1, 2, 3). Termoplastické polymery se do reakční směsi vnášejí před 4. stupněm. K přípravě srovnávacích produktů případně srovnávacích pokusů se polymery vyrobí z ACN za stejných procesních podmínek bez termoplastických polymerů.

Tabelární výsledky příkladů

20 Procesní parametry a vlastnosti produktů jsou uvedeny v následujících tabulkách. Jako „přísada“ se označuje proud hmoty reakční směsi prvním procesním stupněm.

Použité termoplastické polymery

25 PS: polyarylenethersulfon s opakujícími se jednotkami vzorce I₂, charakterizované viskozitním číslem 48 ml/g, příkladně Ultrason S 1010 firmy BASF

30 SAN: poly(styren-ko-akrylonitril), charakterizovaný podílem akrylonitrilu 25 % hmotnostních a viskozitním číslem 80 ml/g (měřeno v 0,5% hmotnostních roztoku v dimethylformamidu při teplotě 25 °C).

Výsledky jsou uvedené v následující tabulce.

T a b u l k a

Procesní parametry		Stupeň 1			Stupeň 2			Stupeň 3				Stupeň 4			
Příklady PA-data	Procesní TP ¹ [% hm.]	ACN:H ₂ O molární	Katalyzátor ²	P [MPa]	T [°C]	VWZ ³ [h]	P [MPa]	T [°C]	Katalyzátor	WZ ⁴ [%]	P [MPa]	T [°C]	VWZ [h]	P [MPa]	T [°C]
1	300	PS, 33%	1:2	-	242	1	32	254	-	60	36	245	6	0,1	250
1/srov.	300	0%	1:2	-	242	1	32	254	-	60	36	245	6	0,1	250
2	300	PS, 33%	1:2	-	242	1	32	254	-	60	36	245	5	0,1	250
2/srov.	300	0%	1:2	-	242	1	32	254	-	60	36	245	5	0,1	250
3	460	PS, 14%	1:2	-	270	1	37	252	-	60	36	245	4	0,1	260
3/srov.	460	0%	1:2	-	270	1	37	252	-	60	36	245	4	0,1	260
4	300	PS, 14%	1:4	+	250	1,7	30	251	Stupeň odpadá						
4/srov.	300	0%	1:4	+	250	1,7	30	251	Stupeň odpadá						
5	600	SAN, 9%	1:6	+	260	1,7	30	250	Stupeň odpadá						
6	600	SAN, 9%	1:6	+	270	1,7	30	251	Stupeň odpadá						

¹TP : Přísada termoplastického polymeru v % hmotnostních, vztaheno na hmotu reakční směsi, kde PS = polyarylenethersulfon, SAN = poly(styren-ko-akrylonitril)

²+ s katalyzátorem/-bez katalyzátoru

³VWZ : doba zdržení směsi produktů

⁴VZ : přídavek vody do třetího stupně, vztaheno na vstupní proud reakční směsi do prvního procesního stupně

Výsledky pokusů ve srovnání

5 Sleduje se viskozita taveniny produktů, měřená pomocí oscilačního stříhu a v roztoku kyseliny sírové, měřeno pomocí kapilárního viskozimetru. Rovněž se analyzuje obsah koncových aminoskupin (AEG) a karboxylových skupin (CEG) v polymerní směsi.

Čistota použitého aminokapronitrilu: 99,5 %

Příklad	Tavná viskozita při 270 °C v (Pas)	Relativní viskozita	AEG (meq/kg)	CEG (meq/kg)	Relativní viskozita po temperování ⁵
1		2,18	44	55	
Srov. 1		2,19	57	63	
2	100	1,97	30	46	
Srov. 2		2,19	57	63	
3		2,04	44	60	2,3
Srov. 3		2,18	62	53	
4		2,42	40	22	
Srov. 4		2,50	9	65	
5		2,05	44	56	
6		2,41	26	44	

⁵ Temperování vzorků se provádí při teplotě 160 °C v proudu dusíku a trvá 24 hodin

10

PATENTOVÉ NÁROKY

15

1. Způsob výroby polymerních směsí reakcí nejméně jednoho aminonitrilu s vodou v přítomnosti termoplastických polymerů vybraných z polyarylenetherů, polyetherimidů, polyamidimidů, homo- a kopolymerů styrenu, kaučukových elastických roubovaných kopolymerů, kopolymerů ethyleny, vyrobených z dikarboxylových kyselin a diaminů, polyamidů a jejich směsí a případně dalších monomerů tvořících polyamidy, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje následující stupně:

20

(1) reakci nejméně jednoho aminonitrilu s vodou při teplotě 90 až 400 °C a tlaku 0,1 až 35 x 10⁶ Pa, přičemž se získá reakční směs,

25

(2) další reakci reakční směsi při teplotě 150 až 400 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalně fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalně nebo první pevně fáze nebo směsi první kapalně a první pevně fáze, a

30

(3) smísení první kapalně nebo první pevně fáze nebo směsi z první kapalně a první pevně fáze s plynnou nebo kapalnou fází, která obsahuje vodu, při teplotě 150 až 370 °C a tlaku 0,1 až 30 x 10⁶ Pa, přičemž se získá polymerní směs, přičemž se v jednom nebo v několika stupních přidávají termoplastické polymery a případně další monomery tvořící polyamidy, přičemž reakce ve stupních 1, 2 a/nebo 3 se provádí v přítomnosti kyselého Brønstedova katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitěho se 70 až 100 % hmotnostními anatasu a 0 až 30 % hmotnostními rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitěho nahrazeno oxidem wolframu.

35

40

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zahrnuje navíc následující stupeň:
- (4) dokončení kondenzace polymerní směsi při teplotě 200 až 350 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 3, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala druhá plynná fáze obsahující vodu a amoniak a druhá kapalná nebo druhá pevná fáze nebo směs ze druhé kapalně a druhé pevné fáze, které (která) obsahují polymerní směs.
3. Způsob výroby polymerních směsí reakcí nejméně jednoho aminonitrilu s vodou v přítomnosti termoplastických polymerů, vybraných z polyarylenetherů, polyetherimidů, polyamidimidů, homo- a kopolymerů styrenu, kaučukových elastických roubovaných kopolymerů, kopolymerů ethylenu, vyrobených z dikarboxylových kyselin a diaminů, polyamidů a jejich směsí a případně dalších monomerů tvořících polyamidy, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že zahrnuje následující stupně.
- (1) reakci nejméně jednoho aminonitrilu s vodou při teplotě 90 až 400 °C a tlaku 0,1 až 35×10^6 Pa, přičemž se získá reakční směs,
- (2) další reakci reakční směsi při teplotě 150 až 400 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 1, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala první plynná fáze a první kapalná fáze nebo první pevná fáze nebo směs první pevné a první kapalně fáze, a první plynná fáze se oddělí od první kapalně nebo první pevně fáze nebo směsi první kapalně a první pevně fáze, a
- (3) dokončení kondenzace první kapalně nebo první pevně fáze nebo směsi první kapalně a první pevně fáze při teplotě 200 až 350 °C a za tlaku, který je nižší než tlak ve stupni 2, přičemž teplota a tlak se volí tak, aby se získala druhá plynná fáze obsahující vodu a amoniak a druhá kapalná nebo druhá pevná fáze nebo směs ze druhé kapalně a druhé pevně fáze, z nichž každá obsahuje polymerní směs, přičemž v jednom nebo v několika stupních se přidávají termoplastické polymery a případně další monomery tvořící polyamidy, přičemž reakce ve stupních 1, 2 a/nebo 3 se provádí v přítomnosti kyselého Brönstedova katalyzátoru, vybraného z beta-zeolitů, vrstevnatých silikátů nebo z oxidu titaničitého se 70 až 100 % hmotnostními anatasu a 0 až 30 % hmotnostními rutilu, ve kterém může být až 40 % hmotnostních oxidu titaničitého nahrazeno oxidem wolframu.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že podíl aminonitrilu v monomerech tvořících polyamidy činí celkem 30 až 100 % hmotnostních.
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že podíl termoplastických polymerů v reakční směsi činí celkem 1 až 75 % hmotnostních, vztaheno na veškerou reakční směs.
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se jako aminonitril nechá reagovat *omega*-aminoalkylnitril s alkylenovým zbytkem ($-\text{CH}_2-$) se 4 až 12 uhlíkovými atomy nebo aminoalkylarylnitril s 8 až 13 uhlíkovými atomy.

Konec dokumentu
